

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Массовая фотографическая библиотека



Г. И. ТЕРЕГУЛОВ

Химия
для
фотографа

Массовая фотографическая библиотек

Г. И. ТЕРЕГУЛОВ

*Химия
для фотографа*

МОСКВА «ИСКУССТВО» 1976

«Массовая фотографическая библиотека»
выходит под редакцией
доктора технических наук
Е. А. Иофиса

Терегулов Г. И.

Т35 Химия для фотографа. М., «Искусство», 1976.
192 с. с ил. (Массовая фотогр. б-ка).

Цель книги — дать фотографу современные представления о сущности фотографических процессов, научить его наблюдать, разумно анализировать, обобщать и делать выводы. В книге систематизирован обширный материал по химико-фотографической обработке светочувствительных фотоматериалов и рассмотрены основы сенситометрии, экспонирования и печатания. Книга предназначена для широкого круга фотографов, самостоятельно занимающихся обработкой фотоматериалов и приготовлением растворов.

Т $\frac{32304-181}{025(01)-76}$ 138-76

77

Краткие сведения по химии

§ 1. Основные понятия атомно-молекулярной теории

Х и м и я — наука о веществах, их свойствах, превращениях и способах управления этими превращениями.

Теоретическую основу химии составляет атомно-молекулярное учение, основы которого были высказаны еще М. В. Ломоносовым и впоследствии развиты А. Лавуазье, Д. И. Менделеевым и другими учеными.

Вещества состоят из молекул. **М о л е к у л а м и** называют наименьшие частицы вещества, сохраняющие его химические свойства. Молекулу можно рассматривать как предел дробления вещества. При химических реакциях одни молекулы разрушаются, а вместо них образуются другие.

Молекулы веществ состоят из еще более мелких, химически неделимых частиц — **а т о м о в**. Каждый вид атома называется **х и м и ч е с к и м э л е м е н т о м**, которому присвоен свой символ *.

Атомы разных элементов и веществ отличаются массой, размерами и другими свойствами. Масса атома, выраженная в условных единицах, называется **а т о м н ы м в е с о м**, а масса молекулы — **м о л е к у л я р н ы м в е с о м**.

Атомы и молекулы находятся в движении. Одна из форм движения атомов — химическая реакция.

Х и м и ч е с к а я р е а к ц и я — явление, в результате которого из атомов, составляющих молекулы исходных веществ, образуются молекулы новых веществ.

Химические реакции сопровождаются различными физическими явлениями: изменением физического состояния веществ, излучением света, выделением или поглощением тепла.

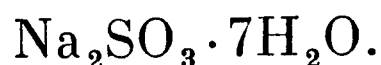
При помощи символов химических элементов составляются химические формулы. **Х и м и ч е с к а я ф о р -**

* Символы, которыми сейчас пользуются, были введены шведским химиком Й. Берцелиусом в 1818 году.

м у л а — изображение состава молекулы вещества посредством символов химических элементов, входящих в состав молекулы.

Химическая формула вещества показывает, из каких элементов состоит вещество, сколько атомов каждого элемента содержится в молекуле, в каком весовом соотношении элементы входят в состав вещества, каков молекулярный вес вещества.

Например, химическая формула сульфита натрия кристаллического записывается символами:



Одна молекула кристаллического сульфита натрия включает в себя: 7 молекул кристаллизационной воды и 1 молекулу собственно сульфита натрия. В свою очередь молекула сульфита натрия состоит из 2 атомов натрия, 1 атома серы и 3 атомов кислорода. Складывая атомные веса составных элементов молекулы, получают молекулярный вес вещества.

Так, молекулярный вес сульфита натрия равен $23 \cdot 2 + 32,1 + 16 \cdot 3 = 126,1$. Вес 7 молекул воды — $(1 \cdot 2 + 16) \times 7 = 126$. По весовому соотношению сульфита натрия и кристаллизационной воды $\left(\frac{126,1}{126} \approx \frac{1}{1}\right)$ видно, что они равны. Значит, половина веса кристаллического сульфита натрия приходится на кристаллизационную воду.

Количество граммов вещества, численно равное атомному или молекулярному весу, называется г р а м м - а т о м о м или г р а м м - м о л е к у л о й этого вещества.

В грамм-атоме любого элемента содержится одно и то же число атомов.

Пользуясь понятиями «грамм-атом» и «грамм-молекула», можно производить различные вычисления по химическим формулам и уравнениям. Нужно, однако, помнить, что под символом элемента можно понимать не только атом и атомный вес элемента, но и его грамм-атом, а под формулой вещества — и его грамм-молекулу.

Для справок в табл. 1 приведены округленные атомные веса важнейших элементов. Символы расположены в алфавитном порядке.

Химические вещества, состоящие из молекул, образованных атомами различных элементов, называются с л о ж н ы м и х и м и ч е с к и м и в е щ е с т в а м и; они разделяются на органические и неорганические вещества.

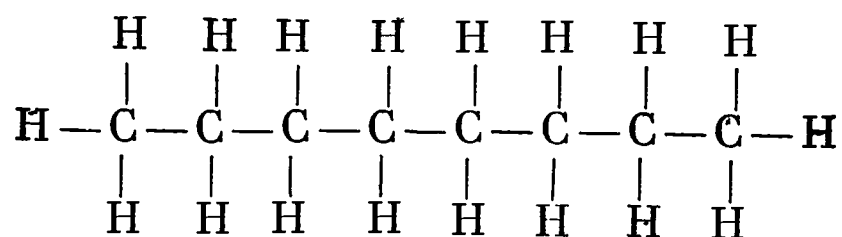
Т а б л и ц а 1
Атомные веса важнейших элементов

Символ элемента	Название элемента	Атомный вес
Ag	Серебро	107,9
Al	Алюминий	27,0
B	Бор	10,8
Ba	Барий	137,3
Br	Бром	79,9
C	Углерод	12,0
Ca	Кальций	40,1
Cl	Хлор	35,5
Co	Кобальт	58,9
Cr	Хром	52,0
Cu	Медь	63,5
Fe	Железо	55,8
H	Водород	1,0
Hg	Ртуть	200,6
I	Йод	126,9
K	Калий	39,1
Mg	Магний	24,3
Mn	Марганец	54,9
N	Азот	14,0
Na	Натрий	23,0
O	Кислород	16,0
P	Фосфор	31,0
Pb	Свинец	207,2
S	Сера	32,1
Se	Селен	79,0
Si	Кремний	28,1
Sn	Олово	118,7
Zn	Цинк	65,4

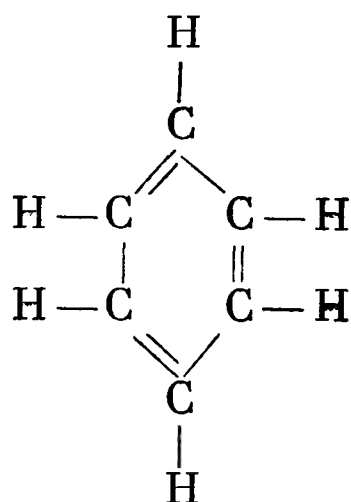
К о р г а н и ч е с к и м в е щ е с т в а м относятся многочисленные соединения углерода. Большинство из них содержат водород. Их называют у г л е в о д о р о - д а м и.

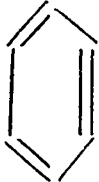
Часто в состав углеводородных соединений входят азот, кислород, сера, галогениды и другие элементы. Но основу органических соединений составляют различные виды углеводородных цепочек: прямых, разветвленных, замкнутых и т. п. Например, соединение с прямой углеводородной цепью C_8H_{18} , в основе которой лежит 8 атомов углерода, называется о к т а н о м — по числу атомов углерода в цепочке.

Структурная формула такой цепочки выглядит следующим образом:

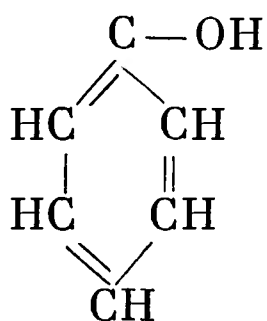


Соединение с замкнутой углеводородной цепью из 6 атомов углерода называется **бензол**. Структурная формула бензола выглядит следующим образом:



Вместо полной структурной формулы бензола часто изображают только шестигранник , опуская символы **СН**, расположенные в каждом его углу.

В результате химических реакций вместо водорода в углеводородную цепочку может быть введен какой-либо другой элемент или группа элементов. Например, если вместо атома водорода в бензол ввести группу — **ОН**, то может быть получено новое вещество — **фенол**:



, или записанное в краткой форме:



В дальнейшем мы будем пользоваться только краткой формой обозначения углеводородных соединений, как в примере с фенолом.

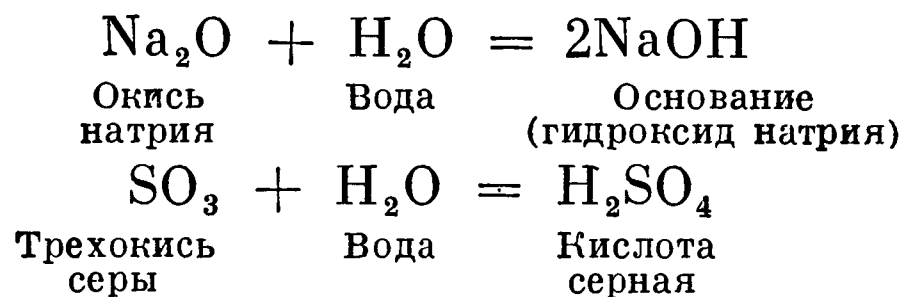
К **неорганическим** веществам относятся все простые вещества, входящие в периодическую систему элементов Д. И. Менделеева, а также окислы,

основания, кислоты, соли и водородные соединения, образованные этими элементами.

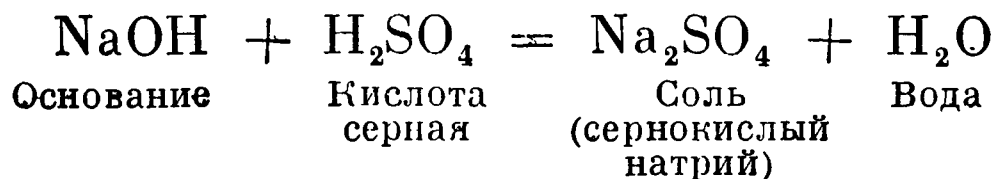
Все простые вещества делятся на две группы: металлы и неметаллы.

Соединение металла или неметалла с кислородом называется окислом.

В результате реакции окисла металла с водой получается основание, а окисла неметалла с водой — кислота:



В результате реакции, протекающей между основанием и кислотой, образуются соль и вода:



Существует несколько номенклатур наименований химических соединений. Поэтому одно и то же вещество может иметь несколько названий.

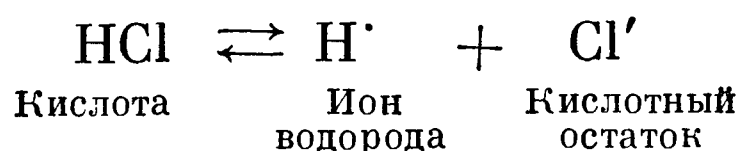
Наименование соли составляется из названий кислотного остатка и металла. Часто используются латинские термины. Например, соли угольной кислоты называют карбонатами, соли серной кислоты — сульфатами, соли сернистой кислоты — сульфитами, соли азотной кислоты — нитратами, соли уксусной кислоты — ацетатами и т. д.

Мы обратим особое внимание на наименования солей, образованных с кислотными остатками различных кислот серы. Большие неудобства в распознавании солей доставляют такие названия кислотных остатков, как «сернистый», «сернокислый», «серноватистокислый», «сернистокислый» и др. В дальнейшем мы будем называть соль с кислотным остатком S'' — сульфид, с кислотным остатком SO_3'' — сульфит, с кислотным остатком SO_4'' — сульфат, с кислотным остатком $\text{S}_2\text{O}_3''$ — тиосульфат, с кислотным остатком HSO_3' — бисульфит, с кислотным остатком HSO_4' — бисульфат.

§ 2. Диссоциация солей, кислот и оснований. Кислотность их растворов

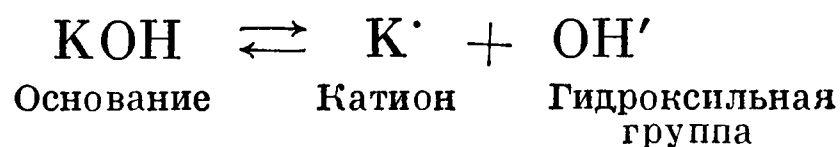
Различные соли, кислоты и основания при растворении в воде диссоциируют (распадаются) на ионы. Ион — заряженная отрицательно или положительно составная часть вещества. Положительно заряженный ион называется катионом, так как при пропускании через раствор постоянного тока он движется к катоду (отрицательному электроду). Отрицательно заряженный ион называется анионом по той же аналогии.

Кислота диссоциирует на катион водорода H^+ и кислотный остаток — анион:

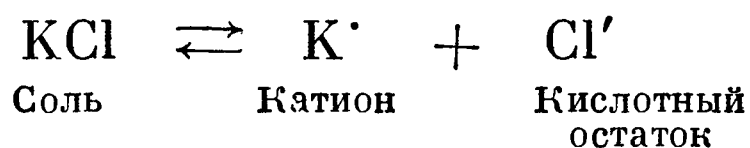


Стрелки указывают на то, что реакция идет в обоих направлениях.

Основание диссоциирует на катион и гидроксильную группу OH^- :



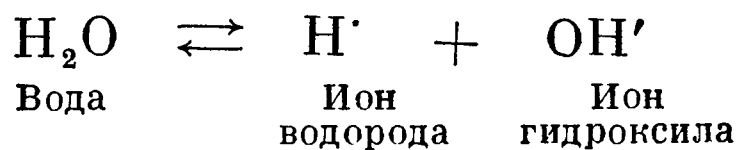
Соль диссоциирует на катион металла (или какой-либо положительный ион) и кислотный остаток:



Практически полная диссоциация протекает в растворах сильных кислот, оснований, а также солей, образованных сильными кислотами и основаниями. Диссоциация же слабых кислот и оснований идет в значительно меньшей степени.

Все растворы характеризуются кислотностью, т. е. концентрацией водородных ионов. Изменение концентрации водородных ионов в растворе влияет на фотографические свойства раствора, такие, как скорость проявления, способность проявлять вообще, сохраняемость раствора.

Известно, что ч и с т а я в о д а диссоциирует на ионы водорода и гидроксила по уравнению:



Концентрации ионов водорода и гидроксила в воде одинаковы, следовательно, и реакция всей системы в целом нейтральная.

По величине электропроводности воды было найдено, что концентрация водородного иона составляет $1/100000000$ грамм-иона на 1 л.

Для удобства пользуются не дробными числами, а десятичными логарифмами с обратным знаком. Например, концентрация водородных ионов $[\text{H}^+] = 1/100000000 = 10^{-7}$. Десятичный логарифм этого числа ($\lg 10^{-7} = -7$) с обратным знаком равен 7. Концентрация водородных ионов выражается так называемым водородным показателем и обозначается символом рН — сочетание первой буквы слова «puissance» и символа водорода Н*. Для воды рН=7.

Нетрудно проследить, что если концентрация водородных ионов увеличивается, т. е. возрастает абсолютное число их в 1 л раствора, то водородный показатель рН уменьшается. Например, если в воду добавили кислоты и тем самым повысили концентрацию водородных ионов и она стала

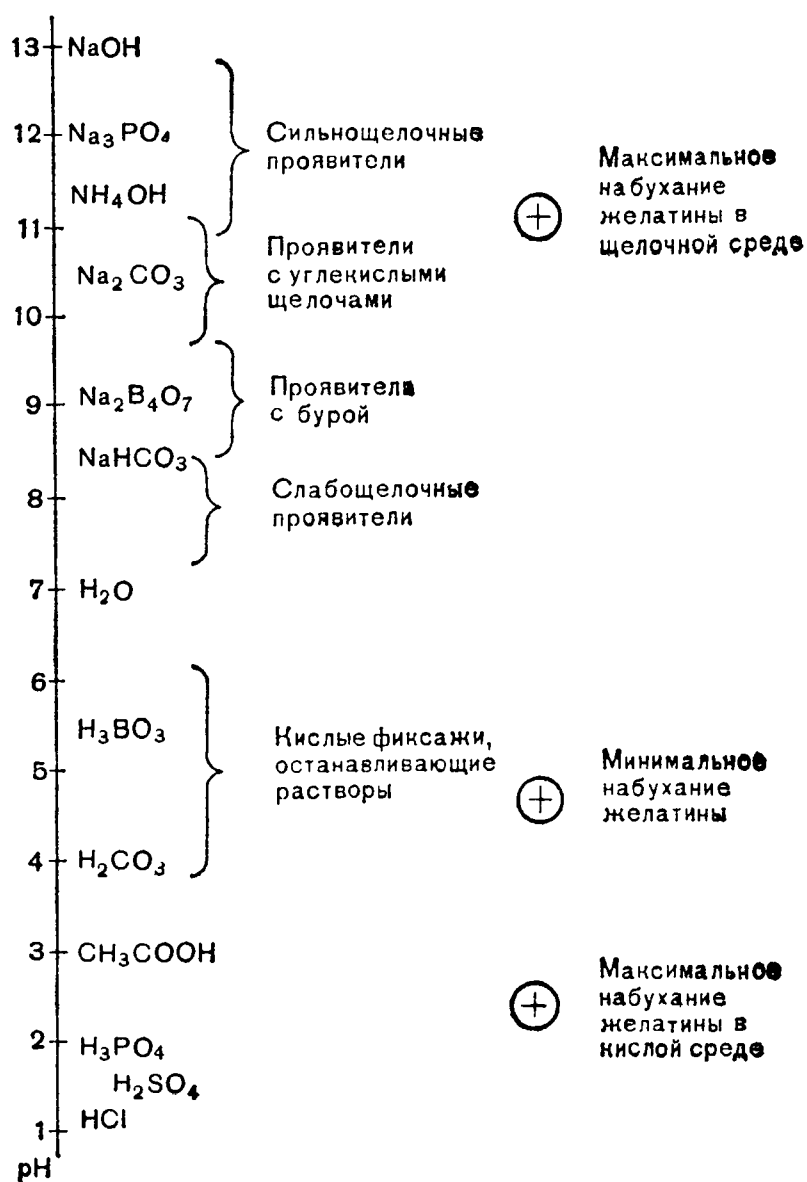


Рис. 1. Ориентировочные значения рН различных фотографических растворов

* Выражение концентрации водородных ионов логарифмом дробного числа с обратным знаком было предложено шведским химиком Соренсеном в 1909 году. Свою работу Соренсен написал на французском языке. По-французски слово «логарифм» — puissance.

равна $[H^+] = 1/1000 = 10^{-3}$ грамм-ион на 1 л, то $pH = -\lg 10^{-3} = 3$. Среда кислая.

Таким образом, по величине водородного показателя можно судить о кислотности (или щелочности) раствора. Если pH меньше 7, то раствор кислый, если pH больше 7, то раствор щелочной.

Таблица 2

Ориентировочное значение pH некоторых растворов

Раствор	Значение pH
NaOH или KOH	13,0
Na ₃ PO ₄	12,0
Na ₂ CO ₃ (5—10%-ный)	11,5
Na ₃ PO ₄ (0,2%-ный)	10,6
Na ₂ CO ₃ (0,1%-ный)	10,0
Na ₂ B ₄ O ₇ (0,1%-ный)	9,5
Na ₂ SO ₃ (10%-ный) + Na ₂ B ₄ O ₇ (0,2%-ный)	9,5
Na ₂ SO ₃ (5—10%-ный)	9,0—9,7
Na ₂ SO ₃ (10%-ный) + Na ₂ B ₄ O ₇ (0,2%-ный) + + H ₃ BO ₃ (1,4%-ный)	8,1
H ₃ BO ₃	6,3

Благодаря тому, что степень диссоциации различных веществ различна, возможно приготовление растворов с различными значениями pH (рис. 1). В табл. 2 приведены значения pH некоторых растворов.

§ 3. Кислоты, основания, соли и гидролиз солей

К и с л о т а м и называют соединения, которые в водных растворах дают в качестве катиона только положительно заряженный ион в о д о р о д а. Кислотным остатком является а н и о н — отрицательно заряженный ион. К и с л о т н ы й о с т а т о к — соединение неметаллическое, в большинстве случаев в его состав входит к и с л о р о д. Исключение составляют кислотные остатки галогенидных кислот (HCl, HBr и т. д.) и синильной кислоты HCN.

Чем больше концентрация водородных ионов в растворе, тем сильнее кислота. Сильные кислоты в водных растворах диссоциируют практически полностью. Водные растворы слабых кислот, кроме того, имеют частично дис-

социированные молекулы и совершенно недиссоциированные молекулы.

Например, раствор борной кислоты H_3BO_3 содержит катионы водорода H^+ , кислотные остатки BO_3''' , HBO_3'' , H_2BO_3' и недиссоциированные молекулы H_3BO_3 . Причем полностью диссоциированных молекул очень мало. Следовательно, в растворе борной кислоты мала концентрация водородных ионов. Чем больше концентрация водородных ионов в растворе, тем сильнее кислота и соответственно меньше величина pH раствора.

К сильным кислотам относятся соляная HCl , азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 ; к слабым кислотам — сернистая H_2SO_3 , угольная H_2CO_3 , ортофосфорная H_3PO_4 , борная H_3BO_3 , а также большинство органических кислот.

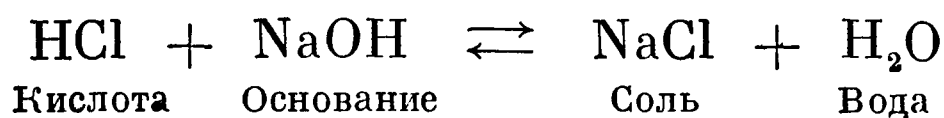
Основаниями называют соединения, которые в водных растворах в качестве аниона дают только гидроксильную группу OH^- (отрицательно заряженную частицу). Мыльный на ощупь раствор указывает на присутствие гидроксидов OH^- .

Чем больше концентрация гидроксильных групп OH^- в растворе, тем сильнее основание и соответственно больше величина pH раствора. Основания бывают сильные и слабые. Сильные основания образованы щелочными металлами Na и K .

Основания называют гидроксидами, гидроксидными или гидратами оксидов с прибавлением названия соответствующего металла. Например, $NaOH$ — гидроксид натрия, гидроксид натрия, гидрат оксидов натрия. Сильные основания называют также едкими щелочами, поскольку они образованы щелочными металлами.

Нейтрализация — реакция между кислотой и основанием, в результате которой получаются соль и вода.

В качестве примера можно привести реакцию между соляной кислотой и гидроксидом натрия:



Соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, при растворении дает нейтральную реакцию. Если соль получена в результате реакции между сильной кислотой и слабым основанием, то такая соль в

растворе дает кислую реакцию, например сульфат магния $MgSO_4$, и наоборот, щелочную реакцию дают соли, полученные в результате реакции между слабой кислотой и сильным основанием, например сульфит натрия Na_2SO_3 или карбонат натрия (сода) Na_2CO_3 .

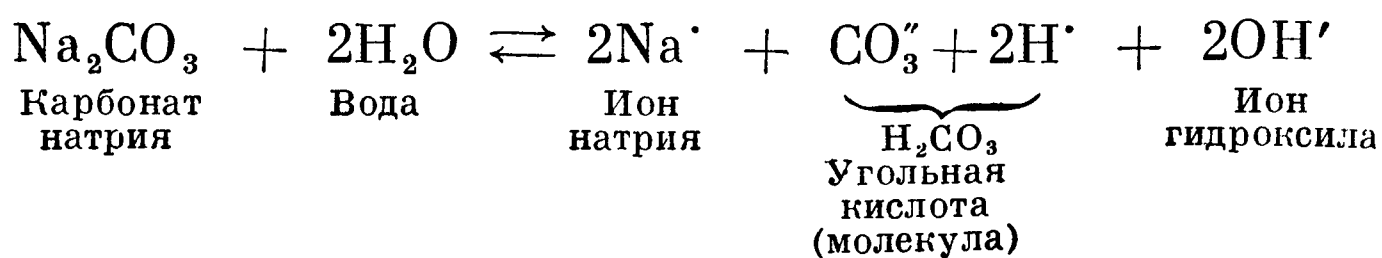
Кислая или щелочная реакция получается в результате гидролиза соответствующих солей, так как участником реакции становится вода. Объясняется это тем, что при растворении соли в воде процесс не заканчивается диссоциацией на составляющие соль ионы. В диссоциации начинает принимать активное участие вода, которая также диссоциирована.

Активное взаимодействие между ионами соли и воды, в результате которого меняется кислотность раствора, называется гидролизом.

Слабые кислоты и основания диссоциируют частично. В их растворах всегда имеются недиссоциированные молекулы.

При растворении солей, образованных в результате реакции разноактивных кислот и оснований, диссоциированные ионы слабых кислот или слабых оснований начинают вступать в реакцию взаимодействия с соответствующими ионами воды, в результате чего одна часть ионов воды (H^+ или OH^-) связывается, а другая остается в избытке. Избыточная часть ионов H^+ или OH^- и определяет в конечном счете характер реакции.

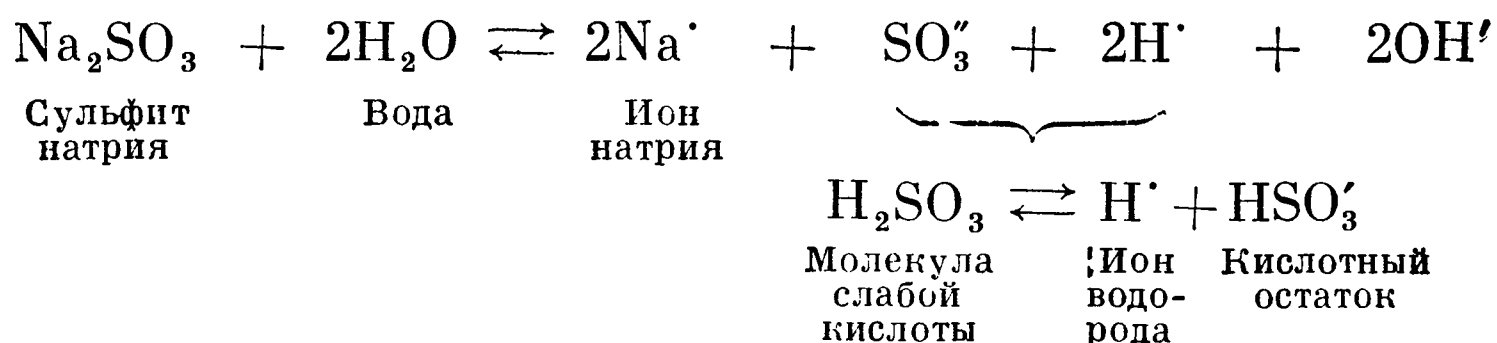
Гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 . Соль получена в результате реакции взаимодействия между сильным основанием $NaOH$ и слабой кислотой H_2CO_3 . Сама по себе соль нейтральна, так как она не содержит ни одного атома водорода или гидроксила. В растворе соль диссоциирует на ионы Na^+ и CO_3^{2-} . Вода также диссоциирована на ионы H^+ и OH^- , но число их одинаково и реакция нейтральная:



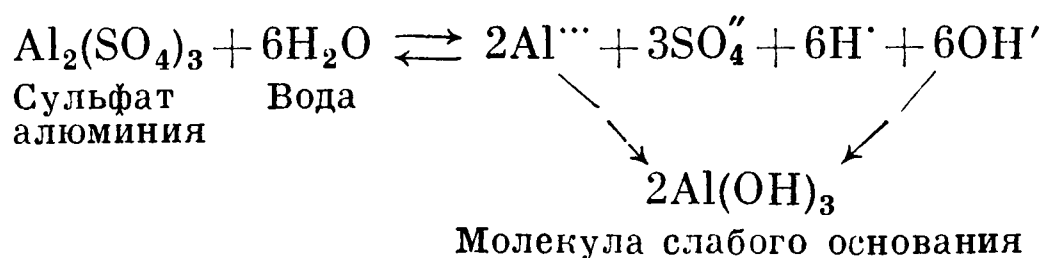
В растворе образуются почти недиссоциированные молекулы угольной кислоты. Тем самым концентрация ионов водорода уменьшается, а концентрация ионов OH^- увеличивается. Реакция становится щелочной за счет избытка

ионов гидроксила OH' . Процесс продолжается до равновесного состояния.

Сульфит натрия Na_2SO_3 также получен из сильного основания NaOH и слабой кислоты H_2SO_3 . Сернистая кислота H_2SO_3 сильнее угольной кислоты H_2CO_3 , потому что сильнее диссоциирует. Соответственно она связывает меньшее число ионов водорода, чем угольная кислота. Концентрация ионов водорода в растворе больше, чем в примере с карбонатом натрия. Поэтому раствор сульфита натрия носит менее щелочной характер, чем раствор с карбонатом натрия:



Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты идет по пути образования малодиссоциированных молекул слабого основания. На примере гидролиза сульфата алюминия можно показать, почему алюмокалиевые квасцы дают кислую реакцию:



Гидрат окиси алюминия является слабым основанием, ион алюминия связывает гидроксильные ионы OH' . В растворе остается избыточная концентрация хорошо диссоциированных ионов H' и SO_4'' .

С повышением температуры скорости всех реакций возрастают. Соответственно увеличивается диссоциация. Гидрат окиси алюминия плохо растворим. Избыточная концентрация его будет выпадать в осадок. Поэтому рекомендуют растворять квасцы в холодной воде только из соображения ослабления гидролиза.

Соли сильных кислот и сильных оснований гидролизу не подвергаются. Диссоциированные ионы не нарушают равновесия концентрации ионов водорода и гидроксила. Следовательно, реакция раствора нейтральна.

Многоцветные индикаторные бумаги ФАН (Phan)

Шифр	Пределы измеряемых значений рН	Окраска индикатора в среде		Величины рН сравнительной цветной шкалы
		кислой	щелочной	
P3954	3,9÷5,4	Желто-зеленая	Синяя	3,9—4,2—4,5—4,8—5,1—5,4
P5267	5,2÷6,7	Желтая	Пурпурная	5,2—5,5—5,8—6,1—6,4—6,7
P6075	6,0÷7,5	Желто-зеленая	Синяя	6,0—6,3—6,6—6,9—7,2—7,5
P6681	6,6÷8,1	Желто-зеленая	Синяя	6,6—6,9—7,2—7,5—7,8—8,1
P7388	7,3÷8,8	Желто-коричневая	Пурпурная	7,3—7,6—7,9—8,2—8,5—8,8
P92110	9,2÷11,0	Желтая	Фиолетовая	9,2—9,5—9,8—10,1—10,4—10,7—11,0
P95140	9,5÷14,0	Синяя	Желтая	9,5—10,5—11,5—12,5—13,5—14,0

П р и м е ч а н и е. Ассортимент индикаторных бумаг ФАН шире, чем представленный в таблице.

§ 4. Определение величины pH раствора

Величина pH раствора может быть определена различными способами. Заметим, что определение величины pH , а также титрование раствора требуют соответствующих навыков в работе, аккуратности и точности со стороны исполнителя.

И н д и к а т о р ы — органические цветные вещества, которые меняют свой цвет с изменением концентрации водородных ионов в том растворе, в который они добавлены. Поэтому можно рекомендовать только самые простые индикаторы: многоцветные индикаторные бумаги.

Для определения pH раствора полоску цветной индикаторной бумаги смачивают раствором. После этого наблюдают

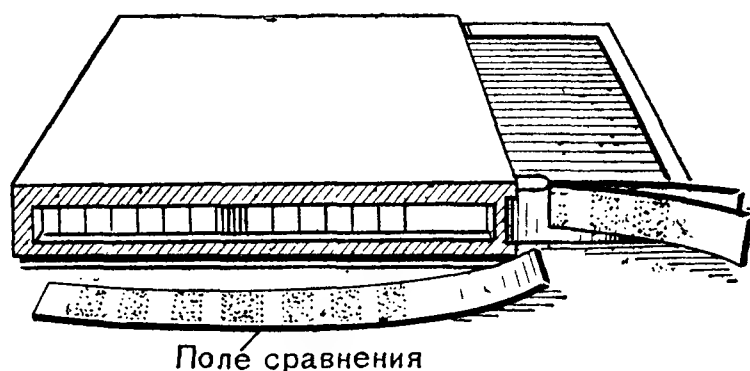


Рис. 2. Образец полоски индикаторной бумаги для определения величины pH раствора

окраску среднего широкого контрольного поля. Величина pH раствора определяется по соответствующему полю сравнительной шкалы. На рис. 2 изображен образец многоцветной индикаторной бумаги, а в табл. 3 даны количественные характеристики индикаторной бумаги ФАН.

§ 5. Химикаты для фотографических растворов

Каждому веществу можно дать характеристику по его внешнему виду, растворимости в воде, основным химическим свойствам и области применения, а также степени чистоты.

Химические вещества разделяются на четыре группы по чистоте: чистые — Ч, чистые для анализа — ЧДА, химически чистые — ХЧ и особой чистоты — ОСЧ.

Для фотографических растворов вполне достаточен продукт марки Ч.

Химикаты марки «Фото» специально предназначены для фотографических растворов. Они должны быть очищены от вредных примесей, влияющих на качество изображения.

По форме химические вещества весьма разнообразны: кристаллические, гранулированные, порошкообразные.

Некоторые вещества могут быть в двух состояниях: кристаллическом и безводном. Например, сода кристаллическая и сода безводная.

Поскольку кристаллизационная вода входит в состав молекулы вещества, то кристаллического вещества берется соответственно больше, чем безводного.

Так, молекулярный вес соды кристаллической $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ складывается из молекулярного веса соды безводной и веса 10 молекул кристаллизационной воды: $106 + 10 \cdot 18 = 286$.

Например, в рецепте указано 25 г соды безводной, а в распоряжении имеется кристаллическая. Для определения навески кристаллической соды составляется пропорция и решается относительно неизвестного:

106 г соды безводной соответствуют 286 г кристаллической
25 г соды безводной соответствует X кристаллической

$$X = \frac{25 \cdot 286}{106} \approx 67,5 \text{ г соды кристаллической.}$$

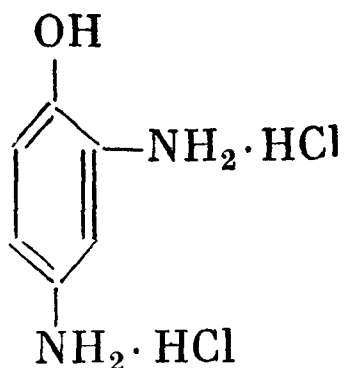
Кристаллическая форма вещества не является обязательным признаком наличия кристаллизационной воды в молекуле. Например, кристаллический по форме бромистый калий не содержит кристаллизационной воды.

Каждое вещество имеет свой цвет. Отклонение от характерного цвета говорит о присутствии загрязнений или о происшедших химических изменениях в процессе хранения.

В перечне основных химикатов указана растворимость вещества в 100 мл воды при температуре 20°C. Этими сведениями можно воспользоваться при составлении насыщенных растворов. Как правило, с повышением температуры растворимость увеличивается, а с понижением — уменьшается. Избыточное же количество вещества выпадает в осадок.

Приводим краткие характеристики наиболее употребительных химикатов для фотографических растворов.

Алюминий сульфат, сернокислый алюминий, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Белые прозрачные кристаллы или порошок. Растворимость 32,2 г. Является активной составной частью стабилизирующих растворов. Снижает набухаемость желатинового эмульсионного слоя и тем самым противодействует гидролитическому распаду красителей в цветных изображениях. Может быть заменен эквивалентным количеством алюмокалиевых квасцов.



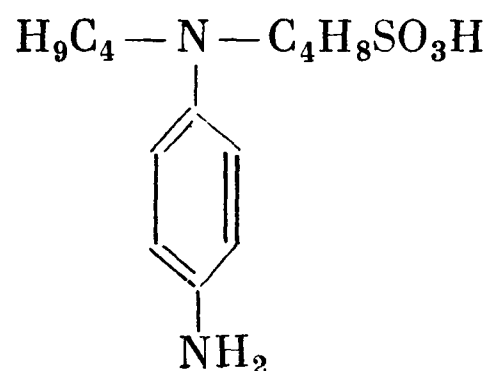
Бесцветные кристаллы игольчатого типа. Легко растворим в воде. Водный раствор имеет кислую реакцию. Начинает проявлять при $\text{pH} = 4,0$. Амидол дает проявители, энергично работающие без добавления щелочи в раствор. Если добавить щелочи, то она повышает активность проявителя до $\text{pH} = 10$, после чего скорость проявления падает. Щелочные растворы очень быстро окисляются. Сохраняемость проявляющих растворов с амидолом незначительна, поэтому в них можно добавлять молочную кислоту или метабисульфит калия в концентрации до 5 г/л. Амидоловые проявители пригодны для обработки фотобумаг и диапозитивов, на которых они дают глубокие сине-черные тона.

Аммиак, NH_3 . Газ с характерным резким запахом, легко растворим в воде. Водный раствор бесцветен, имеет сильно щелочную реакцию и резкий запах. Водный раствор аммиака, или гидрат окиси аммония NH_4OH , называется нашатырным спиртом. Содержание аммиака в воде определяется по удельному весу. 35%-ный раствор имеет удельный вес 0,88; 25%-ный раствор — 0,91; 10%-ный раствор — 0,96. В фотографической практике обычно применяется 25%-ный раствор аммиака в качестве щелочи.

Аммоний тиосульфат, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. Бесцветные гигроскопические кристаллы, хорошо растворимые в воде. Используется в фиксирующих растворах вместо тиосульфата натрия. 10—15%-ный раствор тиосульфата аммония фиксирует скорее, чем 35—40%-ный раствор тиосульфата натрия.

Аммоний хлористый, нашатырь, NH_4Cl . Белое, без запаха, порошкообразное вещество. Растворимость 37,5 г. Применяется в качестве добавки в фиксирующих растворах для ускорения процесса.

Ас-60 — условное название нового цветного прояляющего вещества N-бутил-N-ω-сульфобутил-парафенилендиамина фирмы «Агфа-Геверт».

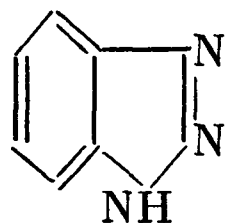


Новое цветное проявляющее вещество Ас-60 применяется вместо этилоксиэтилпарафенилендиамина (ЦПВ-2) при обработке цветных фото

бумаг и дает лучшие результаты в сравнении с ЦПВ-2. Окисленные формы Ас-60 обладают меньшей подвижностью и поэтому в меньшей степени диффундируют в соседние слои, в результате чего в последних меньше возникает паразитных цветных изображений. Благодаря этому цветное позитивное изображение имеет более насыщенные краски.

Ацетон. Огнеопасная бесцветная жидкость с характерным запахом, смешивающаяся в любых соотношениях с водой, спиртом, эфиром. Растворяет жиры, нитроцеллюлозу.

Бензиловый спирт, $C_6H_5CH_2OH$. Бесцветная жидкость с характерным запахом. Растворимость в воде 4 г. Удельный вес $1,045 \text{ г/см}^3$, температура кипения 205°C , показатель преломления 1,54. Находит применение в качестве добавки 3—5 мл на 1 л в цветных проявляющих растворах для проявления фотопленок с защищенными краскообразующими компонентами, например фирмы «Кодак». Способствует набуханию и увеличивает проницаемость синтетической смолы, которая окружает краскообразующую компоненту.



Бензотриазол. Желтоватого цвета рыхлые, волокнистые кристаллы, плохо растворимые в холодной воде. Для удобства пользования обычно готовится 1 %-ный водный раствор. Энергичное противовуалирующее вещество. Применяется в виде добавки к проявляющим растворам в малых концентрациях с целью понижения вуали и повышения контраста. С увеличением концентрации уменьшается светочувствительность фотоматериала. Служит эффективной добавкой для подавления вуали старения при проявлении.

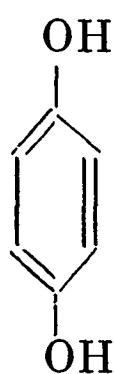
Борная кислота, H_3BO_3 . Белые, жирные на ощупь, чешуйчатые кристаллы или аморфный порошок. Растворимость 5 г. 5 %-ный водный раствор должен быть прозрачным и бесцветным. Применяется в качестве добавки к проявителям с бурой для увеличения кислотно-основной буферности раствора. Борная кислота является антисептическим средством.

Гидроксиламин сульфат, или сернокислый, $2NH_2OH \cdot H_2SO_4$. Белые мелкие кристаллы, легко растворимые в воде. Неорганическое проявляющее вещество. Применяется в цветных проявляющих растворах в качестве дополнительного сохраняющего вещества. Без

заметного ущерба для качества изображения цветной проявитель может использоваться и без гидроксиламина. Вследствие ядовитости и раздражающего действия на кожу солей гидроксиламина с ними нужно работать с осторожностью. Нельзя смешивать гидроксиламин с безводным сульфитом натрия, так как может произойти реакция взрывного характера с выделением сернистого газа. Вместо сернокислой соли гидроксиламина можно использовать солянокислую соль $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, представляющую собой бесцветные игольчатые кристаллы.

Прежде гидроксиламин сернокислый имел условное обозначение S-55.

Гидрохинон, парадоксибензол, двухосновная кислота



Белые блестящие кристаллы игольчатого типа. Плохо растворим в холодной воде. С повышением температуры и щелочности проявителя растворимость гидрохинона увеличивается. Начинает проявлять при $\text{pH} \approx 9,5$. Контрастно работающее проявляющее вещество: участки с большими экспозициями проявляются быстро, а участки с меньшими экспозициями проявляются медленно из-за большого индукционного периода *. Как самостоятельное проявляющее вещество гидрохинон употребляется очень редко. Он очень чувствителен к накапливающимся бромидам. Свежеприготовленные гидрохиноновые проявители склонны к сильному вуалированию **, которое подавляется несколько большей концентрацией бромистого калия, чем в проявителях с другими проявляющими веществами. Активность гидрохиноновых проявителей очень сильно увеличивается с повышением щелочности раствора, что и используется для приготовления энергичных контрастно работающих проявителей с едкой щелочью. С углекислыми щелочами проявляет медленно. Широко применяется в комбинациях с метолом и фенидоном.

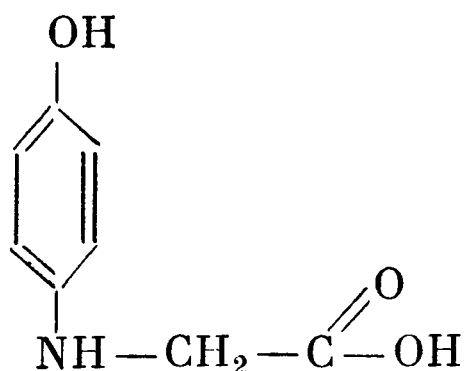
Глицерин, многоосновный спирт. Маслянистого вида CH_2OH бесцветная жидкость с удельным весом $1,26 \text{ г/см}^3$. Показатель преломления 1,47. Растворяется в воде в любых соотношениях. Разлагается при 290°C . Иногда находит применение в качестве иммерсионной жидкости при печатании, а также в виде добавки к промывной воде в качестве пластификатора

* См. стр. 102

** См. стр. 78

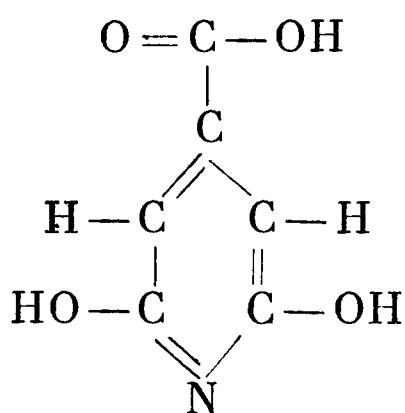
эмульсионного слоя, препятствующего скручиванию в трубку пересушенной фотопленки.

Глицин, параоксифенилглицин, амфолит. Очень легкий, бесцветный или слегка кремовый, мелкий кристаллический порошок. Очень плохо растворим в воде. Начинает проявлять при $\text{pH} \approx 9,0$. В щелочной среде растворимость улучшается.



Глициновые проявители работают еще медленнее, чем парааминофеноловые, практически без вуали. Они отличаются хорошей проработкой деталей изображения. В комбинации с другими проявляющими веществами глицин также дает хорошие мягкорастояющие проявители для фотопленки и фотобумаги. С повышением щелочности глициновые проявители работают быстрее. Очень чувствительны к следам тиосульфата натрия, к изменениям температуры. Глицин имеет также другие торговые названия: кодурол, мазанол.

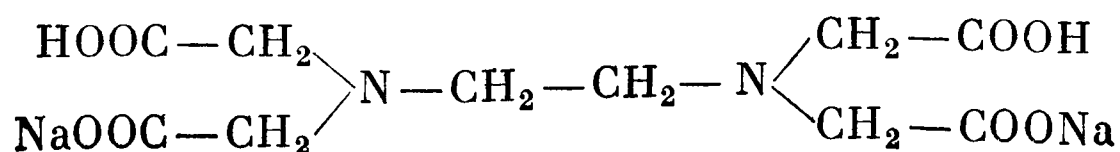
2,6-дигидроксипиридин-4-карбоксил, Citrazinic acid, 2,6-дигидроксиизоникотиновая кислота.



Составная часть цветных проявителей фирмы «Кодак». Способствует уменьшению общего контраста изображения.

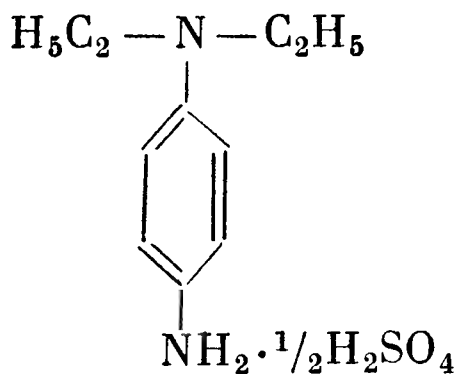
Динатриевая соль этилендиаминетрауксусной кислоты. Известна также под другими названиями, в зависимости от фирмы-изготовителя: M-23, Chelaplex III, Testalon III, Trilon B, Trilon BR, Trilon BF, Versene 50, EDTA- Na_2 .

Некоторые из перечисленных продуктов содержат кристаллизационную воду, другие не содержат ее совсем и поэтому являются гигроскопичными. Соль представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в воде. Водоумягчающее действие соль выполняет в щелочной среде. Растворимость около 9 г/л. Применяется в виде добавки к черно-белым проявляющим растворам для предупреждения образования известкового осадка в случае использования жесткой воды. Редко применяется в цветных



проявляющих растворах с гидроксиламином из-за ухудшения стойкости раствора.

Диэтилпарафенилендиаминсульфат, парааминодиэтиланилинсульфат, N,N-диэтилпарафени-

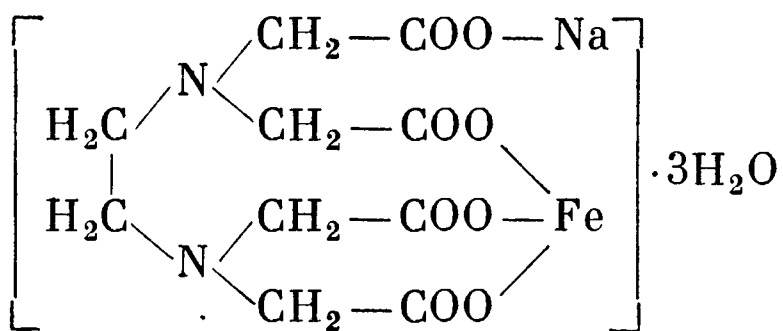


лендиаминсульфат. Цветное проявляющее вещество. Известно также под другими условными названиями: ЦПВ-1, TSS, S28, Activol-S и др. Сернокислая соль диэтилпарафенилендиамина может быть заменена его солянокислой солью.

$\text{NH}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ Проявляющее вещество легко растворимо в воде. Вещество представляет собой мелкие кристаллы слабо-желтого или розовато-коричневого цвета. Требуется очень осторожного обращения, так как оказывает вредное действие на кожу, вызывая заболевание типа экземы. В случае попадания капель раствора на кожу пораженное место надо промыть 1 %-ным раствором уксусной кислоты и тщательно ополоснуть чистой водой. Вещество хранить в герметической упаковке.

Железо хлорное, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Желто-бурые куски или кристаллы, растекающиеся на воздухе. Очень хорошо растворимо в воде. Растворимость безводной соли 92 г. Водные растворы соли имеют вследствие гидролиза кислую реакцию. Соль находит применение в тонирующих растворах.

Железная соль трилона-Б, мононатриевожелезная соль



этилендиаминтетрауксусной кислоты, Sequestrene NaFe, EDTA-NaFe. В комбинации с тиосульфатом натрия соль дает стойкий отбеливающе-фиксирующий раствор для цвет-

ных фотобумаг. При отсутствии готового продукта его можно приготовить из динатриевой соли этилендиамин-тетрауксусной кислоты (трилона-Б) и соли трехвалентного железа FeCl_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Например, железную соль трилона-Б заменяют тем же количеством по весу трилона-Б, а хлорного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляют 0,45 весовой части от трилона-Б.

Железная соль трилона-Б окисляет металлическое серебро изображения, а тиосульфат натрия выводит его из слоя.

Йод, J представляет собой фиолетово-черные, с металлическим блеском кристаллы. В воде плохо растворим. Хорошо растворим в этиловом спирте и в водном растворе КJ. 10%-ный спиртовой раствор йода продается в аптеках под названием *й о д н а я т и н к т у р а*. Применяется в качестве добавки около 0,5 г к проявителям для подавления серой и желтой вуали на старых фотобумагах.

Кали едкое, гидроксид калия, KOH. Едкая щелочь. Белые куски, легко растекающиеся на воздухе от поглощения влаги. Растворяется в воде с обильным выделением тепла. Ядовит из-за сильнощелочных свойств. 10%-ный раствор должен быть прозрачным, но в течение 10 мин может слегка помутнеть. Растворимость 112 г. Растворять только в холодной воде. Применяется в качестве щелочи в гидрохиноновых проявителях, в качестве добавки — в концентрированном парааминофеноловом проявителе (Родинал), для удаления желатины со стеклянных пластинок. Хранить в стеклянных банках с резиновой пробкой, так как корковые пробки разрушаются, а стеклянные привариваются.

Калий бромистый, бромид калия, KBr. Бесцветные мелкие кристаллы, немного гигроскопичные. Растворимость 65,8 г. Применяется как противовуалирующее вещество; входит в состав отбеливающих растворов, где участвует в образовании AgBr из металлического серебра, способствуя тем самым ускорению отбеливания.

Калий двухромовокислый, бихромат калия, $K_2Cr_2O_7$. Большие темно-оранжевые кристаллы, устойчивые на воздухе. Водный раствор ядовит. Растворимость 13 г. Используется в растворах для усиления, тонирования, обращения, понижения контраста. В комбинации с серной кислотой является сильным окислителем.

Калий железосинеродистый, красная кровяная соль, калиевая соль железосинеродистой кислоты, $K_3Fe(CN)_6$. Красно-рубиновые кристаллы с глянцевитой поверхностью. Раствор разлагается под действием света коротковолнового участка спектра. Растворимость 44 г. Применяется в отбеливающих, ослабляющих и усиливающих растворах.

Калий йодистый, йодид калия, KI. Белые, кубической формы кристаллы или порошок. Растворимость 144 г. Водные растворы нестойки. Применяется в качестве противовуалирующего вещества и при обработке цветных обрабатываемых фотопленок для регулирования проявления

изображения в верхнем слое. Хранить в банке из коричневого стекла.

Калий лимоннокислый, $K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$. Бесцветные расплывающиеся на воздухе кристаллы. Хорошо растворим в воде. В комбинации с лимонной кислотой применяется для создания буферной смеси. Хранить в герметической упаковке.

Калий марганцевокислый, перманганат калия, $KMnO_4$. Темно-фиолетовые продолговатые кристаллы с металлическим блеском. Растворимость 6,4 г. Применяется в ослабляющих и отбеливающих растворах.

Калий метабисульфит, пиросульфит калия, $K_2S_2O_5$. Белые твердые кристаллы различной величины или в виде порошка. Характерный запах SO_2 . Водные растворы дают кислую реакцию. Растворимость 44,5 г. Растворять в холодной воде. Применяется для подкисления фиксажей как останавливающий раствор для фотобумаг (4%-ный раствор), как сохраняющее вещество вместо сульфита натрия в высококонцентрированных проявителях. Может быть заменен бисульфитом натрия в таком же количестве. Бисульфит натрия на воздухе разлагается меньше, чем метабисульфит калия.

Калий роданистый, роданид калия, $KCNS$. Бесцветные кристаллы, легко растекающиеся на воздухе из-за поглощения влаги. Растворимость 217 г. Применяется как растворитель галогенида серебра и в качестве добавки в мелкозернистых проявителях для тех же целей в концентрациях 1—1,5 г/л. Роданид калия может быть заменен роданидом натрия $NaCNS$. Растворимость $NaCNS$ 139 г. 1 г $NaCNS$ соответствует 1,2 г $KCNS$. Роданиды калия и натрия хранят в герметической упаковке в сухом помещении.

Калий углекислый, поташ, карбонат калия K_2CO_3 . Белый, растекающийся на воздухе порошок (хранить в герметической упаковке). Растворимость 111,7 г. Используется в качестве щелочи в проявителях. Концентрированный раствор (1+1), применяется как водоотнимающее средство при быстрой сушке фотоматериалов.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, KH_2PO_4 . Белые кристаллы, легко растворимые в воде. Растворимость 25 г при температуре 25°C. Применяется в комбинации с Na_2HPO_4 в качестве добавки в отбеливающих растворах для увеличения кислотно-основной буферности проявляющего раствора.

Квасцы — кристаллические двойные соли сульфатов алюминия, хрома, железа и др. с сульфатом калия и аммония. При растворении квасцов в воде они полностью диссоциируют на составные ионы.

Квасцы алюмоаммониевые, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, бесцветные кристаллы или белый порошок. Растворимость 15 г. Применяются вместо алюмокалиевых квасцов.

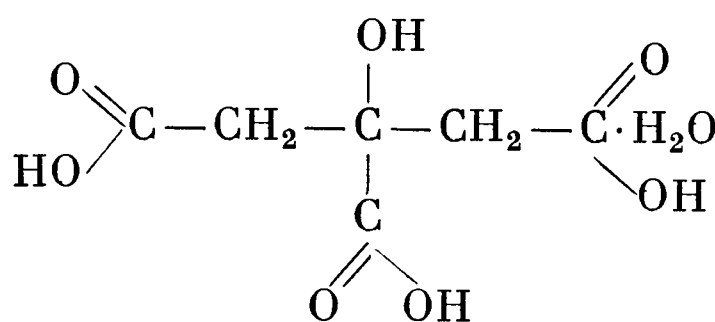
Квасцы алюмокалиевые, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, бесцветные твердые кристаллы. Растворимость 11,4 г. Применяются в дубящих растворах и дубящих фиксажах.

Квасцы железоаммиачные, $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, крупные светло-фиолетовые кристаллы. Растворимость 440 г. Применяются для синего тонирования.

Квасцы хромовокалиевые, $\text{Cr}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, темно-фиолетовые кристаллы. Растворимость 9 г. Хромовые квасцы при хранении не выветриваются. Применяются в дубящих растворах и в фиксажах. Дубят сильнее, чем алюмокалиевые квасцы, особенно после сушки.

Кобальт хлористый кристаллический, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Бледно-красные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Растворимость безводной соли 27,2 г. Применяется в тонирующих растворах и в усилителях.

Лимонная кислота. Бесцветные кристаллы, внешне



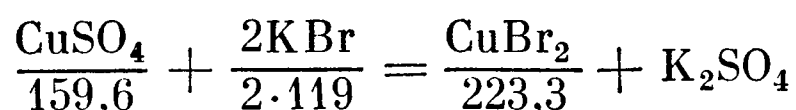
похожи на сахарный песок, кислые на вкус. 10%-ный раствор должен быть прозрачным и бесцветным. Растворимость 133 г. Вводится в фиксирующие растворы в количестве 15—20 г на 1 л

и в останавливающие растворы в количестве 35—40 г на 1 л.

Магний сернокислый, сульфат магния, MgSO_4 . Белые кристаллы. Раствор имеет кислую реакцию благодаря гидролизу. Мягкая промывная вода при обработке цветных фотоматериалов может привести к пузырению эмульсионного слоя. Особенно часто это происходит после цветного проявления незадубленных эмульсий. 2%-ный раствор сульфата магния снижает диффузию химикатов из эмульсионного слоя в промывную воду, а умеренно кислая среда ($\text{pH} = 5,2 - 5,8$) уменьшает набухание желатины. Все вместе выполняет роль закрепителя эмульсионного слоя.

Медь бромная, бромид меди (2+), CuBr_2 . Черные кристаллы, легко растворимые в воде. При растворении

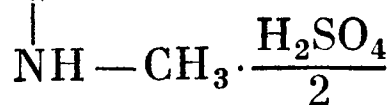
выделяется тепло. Концентрированный водный раствор соли окрашен в темно-бурый цвет. Яд! Применяется в усилителях. На практике используют не готовую соль, а получают ее в результате взаимодействия медного купороса с бромистым калием. Весовые расчеты ведутся по уравнению:



(Под формулами веществ указаны их молекулярные веса.) Пропорцию составляют по активному началу CuBr_2 .

Медь сернокислая, сульфат меди, медный купорос. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Крупные синие прозрачные кристаллы, на воздухе выветривающиеся. Яд! Растворимость 42 г. Раствор имеет синий цвет и кислую реакцию. Применяется в усилителях, в тонирующих растворах. Безводная соль (прокаленная) служит поглотителем воды при добавлении к спирту.

Метиловый спирт, древесный спирт, метанол, CH_3OH . Ядовит, поражает зрение. Легко испаряющаяся огнеопасная жидкость. Температура кипения $64,7^\circ\text{C}$. Смешивается с водой в любых соотношениях. Применяется в качестве растворителя жиров, смол, масел, красителей. В качестве водопоглощающего средства используется для быстрой сушки фотоматериалов. Добавляется в высококонцентрированные проявляющие растворы для лучшего растворения органических соединений.

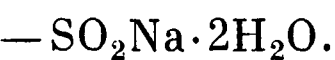


Метол, N-метилпарааминофенол сульфат, монометилпарааминофенолсульфат, амфолит. Бесцветные мелкие кристаллы, хорошо растворимые в воде. С увеличением щелочности раствора активность его возрастает. В большинстве случаев метол используется в комбинации гидрохиноном. Имеет около трех десятков торговых названий, среди которых наиболее известны: элон (в США) М-143-ОРВО, мономет, орвометатил.

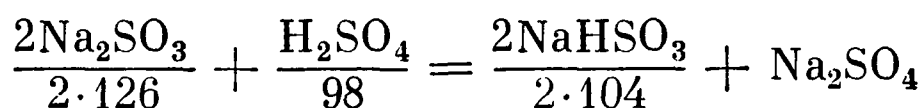
Натр едкий, гидроксид натрия, NaOH . Едкая щелочь. Белые куски, легко растекающиеся на воздухе от поглощения влаги. Растворяется в воде с обильным выделением тепла. Ядовит из-за сильнощелочных свойств. 10%-ный раствор в дистиллированной воде должен быть прозрачным и лишь слегка опалесцировать. В течение 10 мин в

должно возникать помутнения и осадка. Растворимость 109 г. Растворять только в холодной воде. Применяется в качестве щелочи в проявителях. См. *Кали едкое*.

Натрий бензолсульфиновокислый. Белые, с желтоватым оттенком, мелкие кристаллы игольчатого типа. Хорошо растворяется. Применяется в виде составной части останавливающего раствора и дубящих фиксажей для цветных фотобумаг. Улучшает сохраняемость этих растворов. Хранить в герметической упаковке, так как соль выветривается.



Натрий бисульфит, кислый сернистокислый натрий, NaHSO_3 . Белый порошок с характерным запахом сернистого газа SO_2 . Растворимость 39 г. Растворять только в холодной воде, иначе соль разлагается. Применяется вместо метабисульфита калия для подкисления фиксирующих растворов. В фотографической практике бисульфит натрия готовят из сульфита натрия и серной кислоты. В результате реакции получают бисульфит и сульфат натрия. К раствору сульфита натрия постепенно приливают разбавленную серную кислоту при постоянном перемешивании. Сульфит натрия следует брать в избытке. Весовые расчеты ведут по уравнению:

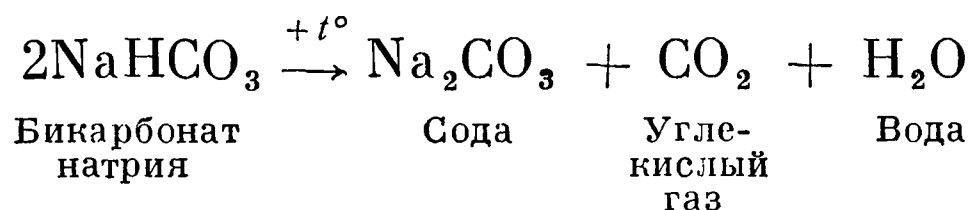


(Под формулами веществ указаны их молекулярные веса.) Пропорцию составляют по активному началу NaHSO_3 . Расчет ведут по концентрированной серной кислоте с удельным весом 1,84 г/см³.

Натрий гексаметафосфат, $(\text{NaPO}_3)_6$, М-19, Metaphosphat S III. Гигроскопический кристаллический порошок белого цвета. Раствор имеет слабокислую реакцию. Смесь гексаметафосфата натрия с пиррофосфатом натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ известна под торговым названием «Калгон-фото» или ORWO A-901. Применяется в виде добавки к цветным и черно-белым проявляющим растворам как водоумягчитель. Связывает ионы кальция, магния и других двухвалентных металлов. Обычно добавляется к проявляющим растворам для предупреждения образования так называемого известкового осадка в случае применения жесткой воды.

Натрий двууглекислый, кислый углекислый натрий, гидрокарбонат натрия, питьевая сода, бикарбонат натрия,

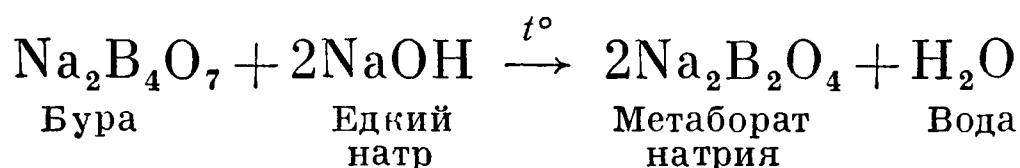
NaHCO_3 . Мелкий белый порошок. Растворимость 9,6 г. Имеет слабощелочную реакцию. При нагревании бикарбоната натрия (сухого или раствора) он разлагается, образуя соду и выделяя углекислый газ и воду:



Добавляется в растворы для повышения кислотно-основной буферности. Находит применение в некоторых гидрохиноновых проявителях для уменьшения вуалеобразования при использовании свежеприготовленного раствора.

Натрий дитионит, натрий гидросернистокислый, бланкит (торговое название «гидросульфит»), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Белый или сероватый порошок. (Хранить только в герметической упаковке.) Растворимость 25,4 г. Восстановитель. Известен также как неорганическое проявляющее вещество. Применяется для извлечения серебра из фиксажных растворов, для чернения изображения в процессе обращения черно-белых фотоматериалов вместо использования второго проявляющего раствора. Может быть использован для восстановления проявляющего вещества, окисленного кислородом воздуха. (В справочной академической литературе дитионит натрия имеет название гипосульфит натрия. В то же время под термином «гипосульфит» и популярной фотолитературе понимают тиосульфат натрия, который не имеет ничего общего с гипосульфитом натрия. Из немецкой литературы к нам пришло название «гидросульфит натрия», относящееся к дитиониту натрия. В справочной академической литературе гидросульфитом натрия называют бисульфит натрия. Во избежание путаницы мы не будем пользоваться устаревшими названиями «гидросульфит» и «гипосульфит»).

Натрий метаборат, $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Белые кристаллы легко растворимые в воде. Приготавливается путем сплавления эквивалентных количеств буры с едким натром.



Используется в качестве щелочи в проявителях. Благодаря применению метабората натрия в эмульсионном слое не возникают пузырьки при использовании кислых останавливающих растворов, как это имеет место с карбонатными

щелочами, а также не возникает осадка в дубящих фиксажах. Метаборат натрия по своим свойствам соответствует кодалку фирмы «Кодак».

Натрий роданистый, NaCNS . См. *Калий роданистый*.

Натрий сульфат, сернокислый натрий, глауберова соль, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Бесцветные кристаллы, выветривающиеся на воздухе. Поэтому безводная соль предпочтительнее. Растворимость безводной соли 19,4 г. Добавляется к проявителям, работающим при повышенных температурах, с целью уменьшения набухания и размягчения эмульсионного слоя.

Натрий сульфид, сернистый натрий, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Бесцветные, легко растекающиеся кристаллы. Наряду с этим бывает также безводный (расплавленный) сульфид натрия. Растворимость 58 г. Раствор имеет сильнощелочную реакцию из-за гидролиза. Раствор пахнет тухлыми яйцами. Соль должна храниться в хорошо закупоренной посуде с пробкой, залитой парафином. Хранить в темноте. Применяется при тонировании и для чернения изображения в процессе обращения:



Расплавленный безводный продукт может применяться для очистки рук от пятен проявителя. Для этого куском сульфида натрия натирают руки, после чего их хорошо промывают. Кожа не должна иметь ссадин и ранок.

Натрий сульфит, сернистокислый натрий. Безводный продукт Na_2SO_3 , белый мелоподобный или мелкогранулированный порошок, кристаллический — $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, состоящий из бесцветных различной формы кристаллов, которые выветриваются на воздухе и окисляются до сульфата натрия. Выветрившаяся соль для употребления не годится. Растворы сульфита натрия вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию. 10%-ный раствор имеет рН в интервале 9,0÷10,0. Разбавленные растворы сульфита натрия плохо сохраняются, в присутствии щелочей они более стойки. Концентрированные растворы сохраняются лучше. Растворимость 26,9 г. Применяется в качестве сохраняющего вещества в проявляющих растворах; в кислых фиксирующих растворах в качестве буфера. 1 весовая часть безводного вещества соответствует 2 весовым частям кристаллического.

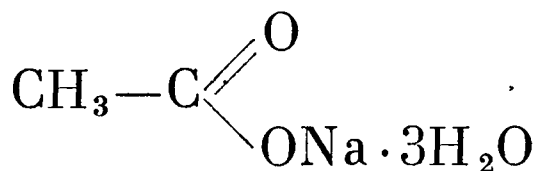
Натрий тетраборат, тетраборнокислый натрий, бура, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Чистые белые мелкие кристаллы. Раство-

римость 2,6 г. Применяется в качестве слабой щелочи в медленноработающих проявителях и других растворах.

Натрий тиосульфат, серноватистокислый натрий, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (торговое название «гипосульфит-фото»). Кристаллы различной величины с жемчужным оттенком. Очень легко растворим в воде с сильным поглощением тепла, поэтому растворять соль надо в горячей воде. 40%-ный раствор должен быть прозрачным и без помутнений. Раствор тиосульфата натрия имеет слабощелочную реакцию. Растворимость кристаллического тиосульфата натрия 79,4 г при температуре 0°C. Если нагревать кристаллическую соль, то при 45° она начнет плавиться в своей кристаллизационной воде, а при дальнейшем нагревании кристаллизационная вода будет испаряться, и соль превратится в безводную. Безводный тиосульфат натрия представляет собой порошкообразное или мелкогранулированное вещество от белого до серо-беловатого цвета. Растворение происходит быстрее с небольшим охлаждением. Безводный тиосульфат натрия может поглощать влагу из воздуха и потому при хранении твердеет. При хранении химические свойства тиосульфата натрия не изменяются. Применяется в качестве растворителя галогенида серебра в фиксажных и других растворах. 1 весовая часть безводного тиосульфата натрия соответствует 1,57 весовой части кристаллической соли.

Натрий углекислый, карбонат натрия, сода, Na_2CO_3 — сода кальцинированная, безводная соль в виде белого порошка, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — сода кристаллическая, прозрачные кристаллы. 20%-ный раствор должен быть прозрачным и бесцветным. Растворимость безводного продукта 21,5 г. Применяется в качестве щелочи в проявителях и других растворах.

Натрий уксуснокислый, ацетат натрия. Бесцветные прозрачные кристаллы. Хорошо растворим в воде. Применяется в тонирующих и стабилизирующих растворах для создания определенной кислотности раствора.



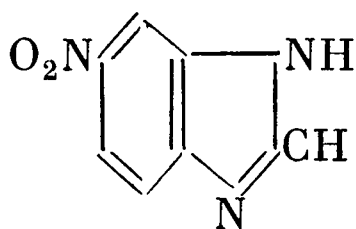
Натрий фосфорнокислый двузамещенный, Na_2HPO_4 — $12\text{H}_2\text{O}$. Бесцветные кристаллы. Растворимость 6,3 г при температуре 0°C. Раствор имеет слабощелочную реакцию. В комбинации с KH_2PO_4 применяется в отбеливающих растворах для увеличения кислотно-основной буферности раствора.

Натрий фосфорнокислый трехосновный, тринатрийфосфат, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Легко выветривающиеся бесцветные кристаллы. Растворимость 25,8 г. Применяется в качестве щелочи в проявляющих растворах.

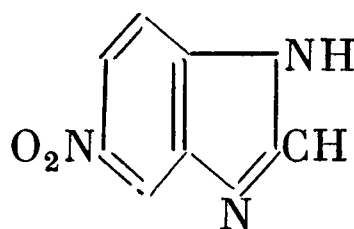
Натрий хлористый, хлорид натрия, NaCl . Бесцветные кристаллы кубической формы. Растворимость 36 г. Находит применение в различных вспомогательных растворах, например с целью образования хлористого серебра в отбеливающих растворах. В противоположность калиевым солям соли натрия выкристаллизовываются с кристаллизационной водой. Поэтому калиевые соли, как KBr или KJ , более предпочтительны, чем натриевые.

Натрий холевокислый, натриевая соль галловой кислоты $\text{C}_{23}\text{H}_{36}(\text{OH})_3\text{COONa}$. Желтоватый порошок. Активная составная часть раствора служит для коррекции желтого красителя в случае дополнительной обработки обрабатываемых фотопленок.

Нитробензимидазолнитрат



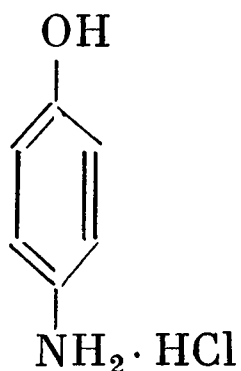
6-нитробензимидазол



5-нитробензимидазол

Желтоватого цвета порошок. Плохо растворим в воде. Легко растворим в щелочных растворах и кислотах. Применяется как эффективное противовуалирующее вещество, не оказывающее заметного влияния на снижение светочувствительности и изменение контраста. Оба вещества особенно действенны на бромосеребряных эмульсиях.

Парааминофенол хлоргидрат или сульфат, амфолит.

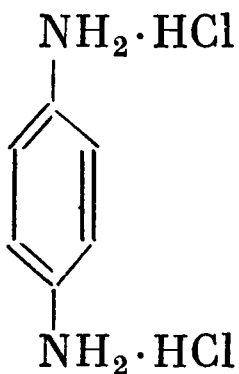


Бесцветные кристаллы игольчатого типа. Хорошо растворим в воде. Начинает проявлять при $\text{pH} \approx 9,35$. Парааминофенол обладает малой вуалирующей способностью, что иногда позволяет употреблять его без противовуалирующих веществ. Проявители работают медленно, но с хорошей проработкой деталей. Широкое распространение получил парааминофенол для приготовления высококонцентрированных проявителей, известных под названиями:

«Родинал», «Паранол», «Перинал», «Азол», «Коделон», «Цитол» и др. Под названием «Унал» проявитель типа Родинала продавали в виде порошковой смеси. Родинал про-

дается в бутылках под названием «ORWO R-09». Производными парааминофенола являются метол и глицин.

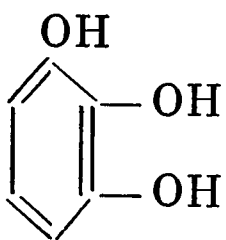
Парафенилендиамин хлоргидрат — более стойкое при хранении соединение, чем свободное основание. Свободное основание, обладая основными свойствами, дает щелочную реакцию в водном растворе. Мелкие чешуйки с коричневатым оттенком хорошо растворимы в воде. Ядовит! Начинает проявлять при $\text{pH}=6,25$.



Парафенилендиамин и его производные используются для мелкозернистого проявления. Может проявлять с одним сульфитом. Полученное изображение малоконтрастное, без больших плотностей. Проявление идет очень медленно. Для повышения активности раствора добавляют глицин и щелочь. В настоящее время находит малое применение. Бóльшее значение имеют его производные: диэтилпарафенилендиамин и этилоксиэтилпарафенилендиамин (хлоргидрат или сульфат). Они применяются при цветном проявлении.

Параформальдегид, $(\text{HCHO})_n$ — полимерный вид формальдегида в виде белого порошка. Применяется в тех же случаях, что и формальдегид. См. *Формальдегид*.

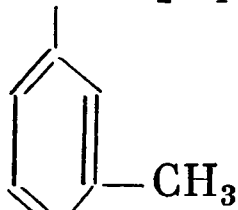
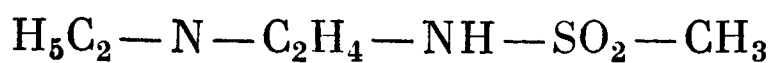
Пирогаллол, 1-2-3-триоксибензол. Трехосновная кислота. Бесцветные блестящие игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Легко окисляется на воздухе. Ядовит! Начинает проявлять при $\text{pH}=8,0$. Цвет проявленного изображения имеет коричневый оттенок, причем тем в большей степени, чем меньше концентрация сульфита. С уменьшением концентрации сульфита натрия увеличиваются и дубящие свойства пирогаллола, используемые для получения рельефного изображения. Лучшее всего пирогаллоловый проявитель работает с углекислыми щелочами. С едкими щелочами он очень быстро портится. Пирогаллоловый проявитель многократно рекомендовался для мелкозернистого проявления негативов. Нельзя обрабатывать в пирогаллоловом проявителе фотоматериалы с бурым противоореольным слоем, состоящим из взвешенных частиц MnO_2 . Пирогаллол оставляет коричневые пятна на коже. Их можно удалить протиранием кожи кристаллами лимонной кислоты. Из-за быстрой окисляемости пирогаллол сейчас не находит широкого применения.



Поташ. См. *Калий углекислый*.

Ртуть хлорная, хлорид ртути, HgCl_2 . Белые кристаллы или белый порошок, без запаха. Очень сильный яд! Растворимость 6,6 г. Применяется в усилителях негативного изображения.

CD-3, 4-амино-3-метил-N-этил-N-β-метансульфамино-



этиланилин сульфат моногидрат. Сероватые мелкие кристаллы, растворимые в воде. Цветное проявляющее вещество фирмы «Кодак» для обработки фотоматериалов «Эктахром» и «Кодаколор». В сравнении с диэтилпарафенилендиаминсульфатом CD-3 обладает меньшей токсичностью и менее активно. Поскольку проявляющее вещество CD-3 является производным диэтилпарафенилендиамина, то вполне допустима замена CD-3 диэтилпарафенилендиаминсульфатом с учетом активности последнего, но с ущербом для качества.

Серебро азотнокислое, нитрат серебра, AgNO_3 . Бесцветные прозрачные кристаллы, легко растворимые в воде. Яд! Соль и растворы хранить в посуде из коричневого стекла в темноте. Растворимость 218 г. Применяется в усилителях и в физических проявителях.

Серная кислота, H_2SO_4 . Тяжелая бесцветная маслянистая жидкость с удельным весом 1,84. При разбавлении водой разогревается. Всегда приливать только кислоту в воду, причем небольшими порциями, при осторожном помешивании. В случае попадания брызг кислоты на кожу надо пораженное место обильно промыть водой с мылом или содой.

Для предохранения глаз надеть защитные очки. Применяется для приготовления раствора бисульфита натрия, в отбеливающих растворах, для удаления желатинового слоя со стеклянных пластинок.

Соляная кислота, HCl , хлористоводородная кислота, представляет собой раствор хлористого водорода в воде. Концентрированная соляная кислота — бесцветная или желтоватая жидкость с содержанием хлористого водорода около 36% и удельным весом 1,19. «Дымит» на воздухе вследствие выделения хлористого водорода, который конденсирует содержащуюся в воздухе воду, образуя мель-

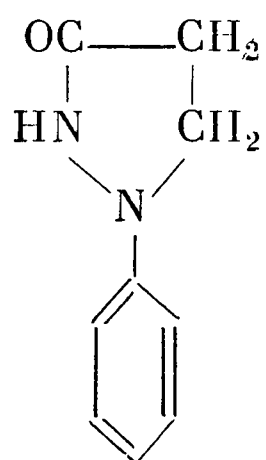
чайшие капельки соляной кислоты в виде тумана. Концентрированная соляная кислота ядовита. В обращении следует быть осторожным. Не вдыхать выделяющегося хлористого водорода. Хранить в сосудах с притертой пробкой. Применяется для удаления известковых отложений, в усилителях и других растворах.

Смачиватели — растворимые в воде поверхностно-активные вещества, которые уменьшают силы поверхностного сцепления жидкости, тем самым способствуя большей подвижности последней, проявляющейся в равномерном растекании жидкости по поверхности и лучшей смачиваемости. Применяются в виде добавок к проявителям и другим растворам для пеногашения, улучшения смачиваемости, например, при окончательной обработке после промывки, для предотвращения собирания воды в капли на поверхности фотопленок. Эффективное вспомогательное средство для получения высокого глянца на фотобумагах при горячем гляцевании. Все смачиватели применяются в сильно разбавленных растворах. КМЦ — карбоксиметилцеллюлоза. 0,5%-ный водный раствор КМЦ применяется для смачивания поверхности фотобумаги перед гляцеванием.

Тиомочевина, тиокарбамид, CS (NH₂)₂. Белые кристаллы, легко растворимые в воде и этиловом спирте. Растворимость 10 г. Применяется при тонировании и для чернения изображения в процессе обращения черно-белых фотоматериалов. Целесообразно использовать вместо сульфида натрия, который сильно пахнет.

Углерод четыреххлористый, тетрахлорметан, CCl₄. Бесцветная негорючая жидкость с характерным неприятным запахом. Применяется в качестве растворителя жиров, смол, при очистке фотопленок и других изделий. Работу рекомендуется проводить в вытяжном шкафу или в хорошо проветриваемом помещении.

Уксусная кислота. Прозрачная бесцветная жидкость с характерным запахом уксуса. Концентрированная (ледяная) кислота замерзает при температуре 16,5°C и превращается в бесцветную кристаллическую массу. С концентрированной уксусной кислотой следует обращаться осторожно, как со всеми кислотами. Применяется в дубящих фиксажах, останавливающих растворах, для растворения известкового осадка.



Фенидон, 1-фенил-3-пиразолидон. Слабая кислота. Белое кристаллическое вещество или легкий порошок с кремовым оттенком. Растворимость улучшается с повышением температуры, особенно в щелочной или кислой среде. Начинает проявлять при $\text{pH}=6,0$.

Самостоятельного применения фенидон не нашел, так как проявляет очень вяло и, кроме того, сильно вуалирует фотоматериал. Однако в комбинации с другими проявляющими веществами (гидрохиноном, глицином, парааминофенолом и др.) используется в проявляющих растворах для самых разнообразных процессов проявления.

Фенидон применяют как заменитель метола в концентрациях, примерно в 5—10 раз меньших. Это стало возможным благодаря тому, что фенидон в комбинации с гидрохиноном дает высокоактивные проявители, проявляющие с большей скоростью, чем сумма скоростей каждого из проявляющих веществ в отдельности (с у п е р а д д и т и в н о с т ь). Кроме того, высокая активность фенидона в комбинации с другими проявляющими веществами позволила снизить pH проявляющего раствора, что очень благоприятно сказалось на сохраняемости проявителя и уменьшении набухаемости эмульсионного слоя.

Одним из важных, характерных для фенидоновых проявителей свойств является их малая чувствительность к изменению pH раствора и к накоплению бромидов в процессе проявления. Это позволяет обрабатывать большие количества фотоматериалов без значительного увеличения времени проявления. В ряде случаев фенидоновые проявители обладают преимуществом по сравнению с другими проявителями в смысле увеличения практической фотографической светочувствительности, особенно при небольших значениях контраста проявленного фотоматериала.

Фенидон, в противоположность метолу, не оказывает токсического действия на кожу рук. Он также почти не окрашивает кожу рук и стенки сосудов, так как предельный продукт окисления фенидона бесцветен.

Вместе с тем, несмотря на все перечисленные преимущества фенидоновых проявителей, при температурах выше 20°C они сохраняются хуже, чем аналогичные метол-гидрохиноновые проявители. Этот недостаток отсутствует, если использовать более стойкую метильную производную форму фенидона — 1-фенил-4-метил-3-пиразолидон, изве-

стную в СССР под названием «метилфенидон», а за рубежом — «фенидон-В».

В отличие от обычных проявляющих веществ окисленная форма фенидона восстанавливается при проявлении гидрохиноном, а не сульфитом натрия. В свою очередь окислившийся гидрохинон восстанавливается сульфитом до моносульфоната. Моносульфонат гидрохинона вместе с фенидоном также обладают супераддитивностью.

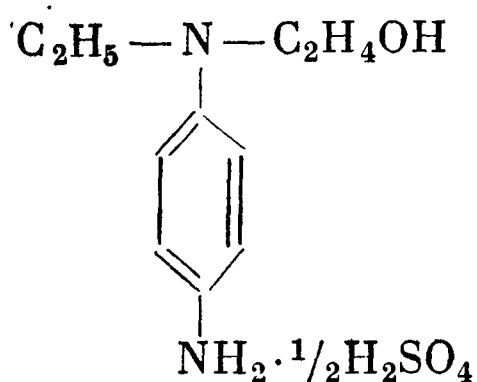
Плохие фотографические свойства проявителя с одним фенидоном можно объяснить тем, что в растворе накапливается окисленная форма фенидона, которая не восстанавливается сульфитом натрия. Как правило, фенидон-гидрохиноновые проявители работают быстрее, чем фенидон-глицериновые. Если есть выбор между фенидоном и метилфенидоном, лучше использовать метилфенидон.

Формальдегид, газ. Формалин — формальдегид, растворенный в воде. Бесцветная жидкость с вызывающим слезы раздражающим запахом, содержит около 40% основного вещества. Имеет нейтральную или слабокислую реакцию. Применяется как дубитель в виде 10%-ного раствора. См. также *Параформальдегид*.

Этилендиаминтетрауксусная кислота. Известна также под другими названиями: EDTA, Chelaplex II, Trilon BS, Komplexon II, Sequestrene AA, Sequestrol. Белое мелкокристаллическое вещество. Применяется в тех же случаях, что и ее динатриевая соль, в виде добавки к черно-белым проявляющим растворам для предупреждения образования так называемого известкового осадка при использовании жесткой воды.

Этиловый спирт, винный спирт, этанол, C_2H_5OH . Огнеопасная жидкость, температура кипения $78,3^{\circ}C$. Смешивается с водой в любых соотношениях. Применяется в качестве растворителя жиров, смол, масел, красителей. Как водопоглощающее средство используется для быстрой сушки фотоматериалов на стеклянных подложках.

Этилоксиэтилпарафенилендиамин сульфат, парааминоэтилоксиэтиланилинсульфат. Цветное проявляющее вещество. Известно также под другими условными названиями: ЦПВ-2, Т-32, Aktivol-X. Сернокислая соль может быть заменена солянокислой солью. Проявляющее вещество

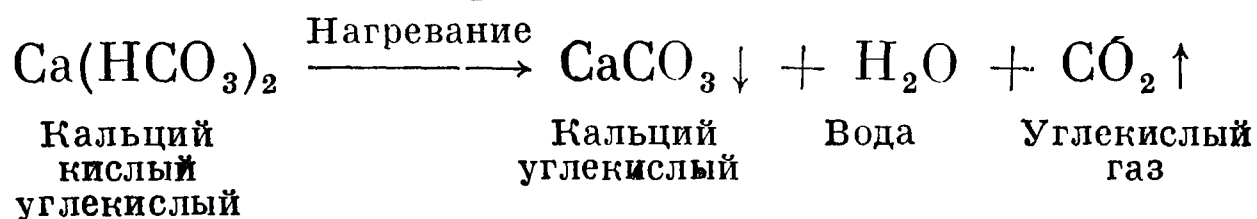


легко растворимо в воде. Мелкие кристаллы светло-серого цвета с желтым оттенком. Используется в растворах для обработки цветных фотобумаг и цветных обрабатываемых фотоматериалов. Менее токсичен, чем диэтилпарафенилендиамин, но тем не менее требует очень осторожного обращения как с самим веществом, так и с его растворами. Хранить в герметической упаковке. См. *Диэтилпарафенилендиаминсульфат, Ас-60*.

§ 6. Вода, ее свойства и растворы

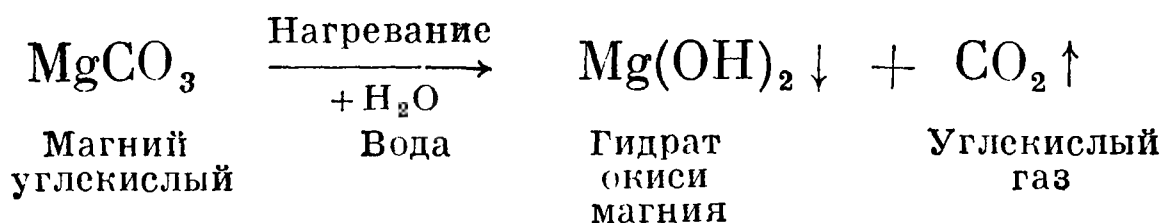
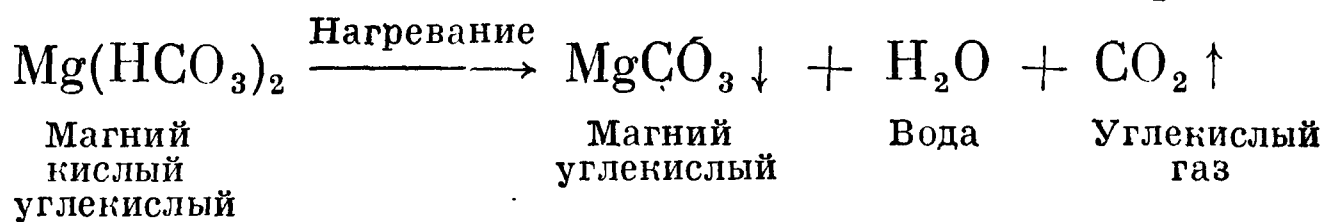
Свойства воды зависят от ее происхождения. Для приготовления фотографических растворов годится питьевая вода, т. е. прозрачная, бесцветная, без привкуса и запаха. Но всеми перечисленными признаками обладает и жесткая вода. Общая жесткость воды обуславливается присутствием в ней солей кальция, магния, железа и др.

Кипячением воды устраняется временная жесткость, или карбонатная, так как при нагревании растворимые кислые углекислые соли кальция и магния превращаются в нерастворимые карбонатные соли, которые выпадают в осадок и образуют накипь на стенках сосудов. Этот процесс можно записать уравнением:



Стрелка вниз показывает, что соединение выпадает в осадок. Стрелка вверх обозначает, что соединение улетучивается, т. е. оно газообразно (в нашем примере углекислый газ).

Процесс выпадения в осадок при кипячении кислой углекислой соли магния идет по более сложной реакции:



Превращение углекислого магния в гидрат окиси магния происходит потому, что последний менее растворим, чем первый.

В природе нет абсолютно нерастворимых веществ, а есть вещества хорошо растворимые и труднорастворимые. Так, например, с каждого квадратного сантиметра стеклянного сосуда каждый день растворяется до 0,2 мг веществ, из которых состоит стекло. В воде также растворяются составные части воздуха (кислород, азот, углекислый газ и др.). Наличие в воде тех или иных примесей определяет пригодность воды для фотографических растворов. Например, присутствие в воде следов меди особенно вредно для цветного проявителя, а растворенный кислород окисляет проявляющие вещества.

Самая чистая вода — это дистиллированная. Ее можно получить при помощи обычной перегонки. Лед, снятый с холодильника, можно использовать как дистиллированную воду. Дождевая вода или вода, полученная от растаявшего снега, тоже может заменить дистиллированную воду. Но в такой воде содержится большое количество пыли, так как каждая капля дождя образуется вокруг пылинки, являющейся центром конденсации. Поэтому дождевую воду следует отфильтровать или после осаждения пыли осторожно слить. Прежде всего это относится к дождевой воде промышленных районов, где запыленность воздуха очень велика.

Водопроводная вода в большинстве случаев имеет стерилизующие добавки, например хлор, гипохлорид. Следы этих добавок вредны для фотоматериалов, и особенно для цветных. При нагревании воды они улетучиваются.

Вода рек и озер богата органическими веществами. В противоположность ей грунтовая вода (колодезная, артезианская) содержит мало органических веществ, но богата солями.

Морская вода содержит очень много растворимых солей.

Прозрачность и бесцветность воды не может являться критерием чистоты воды. Например, прозрачная колодезная вода содержит достаточно много минеральных веществ, в основном двууглекислых солей кальция, магния и др., которые, собственно, и определяют жесткость воды.

В СССР жесткость воды выражается в миллиграмм-эквивалентах на литр ($\text{мг} \cdot \text{экв/л}$).

Мягкая вода характеризуется общей жесткостью до $3 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$. Жесткая вода — от 6,5 до $11 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$. Свыше

11 мг·экв/л вода очень жесткая. Хорошая питьевая вода характеризуется общей жесткостью до 7 мг·экв/л.

Жесткость воды непостоянна в течение года и даже бывает непостоянна в пределах одного большого города.

В табл. 4 даны сведения о величине общей жесткости воды природных источников на территории СССР.

Т а б л и ц а 4

Жесткость воды природных источников

Природный водоисточник (река, озеро)	Общая жесткость, мг·экв/л
Амур	1,5
Байкал	1,1
Балхаш	11,4
Волга	6,5
Днепр	4,2
Кама	2,4
Кура	5,4
Москва	4,5
Нева	0,8
Обь	3,2
Ока	5,4
Урал	8,2

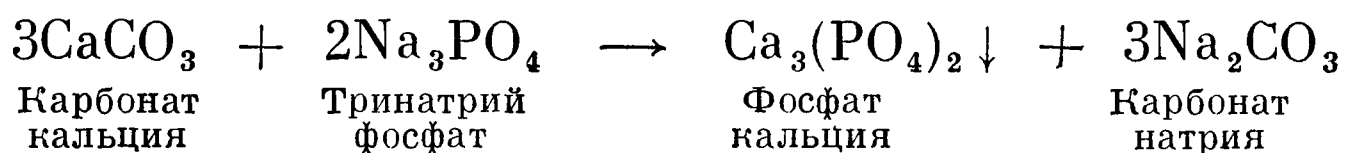
Очистка воды может быть осуществлена несколькими способами.

Кипячение воды способствует устранению вредной временной жесткости, а также микроорганизмов. С повышением температуры в воде снижается содержание растворенных газов, в том числе кислорода и хлора. Поэтому необходимо кипятить воду перед составлением растворов.

Когда применяются большие количества воды, то сразу возникают чисто технические трудности по очистке. В этом случае можно сделать химическую очистку воды, не прибегая к кипячению, добавляя на каждые 100 л воды либо 25 г алюмокалиевых квасцов, либо 100 г тринатрийфосфата.

Оба вещества осаждают кальциевые соли и коагулируют слизистые примеси, присутствующие в воде. Через 12 ч отстоявшаяся вода становится чистой и прозрачной. Чистую воду сливают и используют для составления растворов. Так как фосфат кальция менее растворим, чем кар-

бонат кальция, то реакция идет практически до конца с выпадением первого в осадок:



Фосфат кальция выпадает в осадок большими хлопьями, обволакивая при этом коллоидальную кремневую кислоту и силикат натрия, выводя их при этом также в осадок.

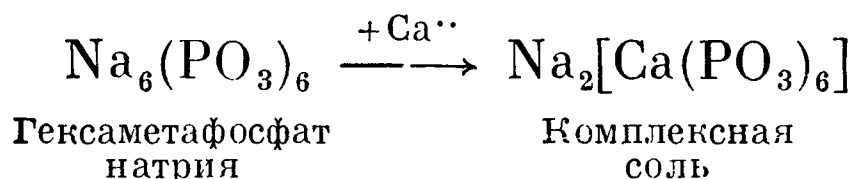
В настоящее время вместо удаления кальциевых солей широко применяют добавки специальных солей — водомягчителей, которые связывают ионы кальция, магния и других двухвалентных металлов посредством образования растворимых комплексных соединений. К ним относятся полифосфаты и органические кислоты или их соли.

Наибольшее распространение получили гексаметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_6$, пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тетрафосфат натрия $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{12}$, этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль.

Отличительная особенность смеси калгон — нейтральная реакция ее раствора (см. стр. 26).

Гексаметафосфат натрия имеет слабокислую реакцию. Гидролиз соли при нормальной температуре проходит очень медленно, особенно в нейтральных растворах.

Гексаметафосфат натрия связывает двухвалентные ионы металлов. Образующаяся комплексная соль растворима:



Для умягчения 1 л воды жесткостью 1 мг·экв/л добавляют 0,31 г гексаметафосфата натрия при пересчете на 100%-ное содержание. Но так как продукт обычно содержит около 75% основного вещества, то соответственно на каждый мг·экв/л жесткости надо добавлять 0,45 г гексаметафосфата натрия на 1 л воды.

В цветных проявляющих растворах применяют гексаметафосфат натрия или калгон, но не трилон-Б.

Этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль (трилон-Б) также связывают двухвалентные ионы металлов. Воднорастворимые комплексы динатриевая соль образует в щелочной среде. В нейтральной среде она смягчающего действия не оказывает.

Одна молекула трилона-Б связывает в комплекс один ион кальция, магния или меди. Для умягчения 1 л воды жесткостью 1 мг·экв/л можно также добавлять 0,45 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

§ 7. Известковые осадки и их удаление

Кальциевые соли попадают в фотографические растворы либо с водой, либо с химикатами. В светочувствительных эмульсиях могут содержаться соли кальция до 1%. В этом случае даже использование проявителя на дистиллированной воде не оградит от возникновения известкового осадка в эмульсионном слое.

Для фотографа представляет неудобство отложение кальциевых солей в проявляющих растворах. Эти осадки имеют различную природу. Прежде всего это карбонаты и сульфиты кальция и магния. Катионы (ионы Ca^{++} , Mg^{++}) поступают в систему с жесткой водой; анионы (ионы SO_3^{--} , CO_3^{--}) оказываются в избытке в проявляющих растворах с сульфитом натрия, содой и поташом. Когда раствор проявителя приходит в равновесное состояние, на дне сосуда выпадает осадок из труднорастворимых карбонатов и сульфитов кальция и магния.

Например, сульфит кальция $\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — кристаллическая соль белого цвета. При 18°C в 1 л воды может раствориться 0,043 г. Так как проявляющие растворы щелочные, то образуется более сложная соль кальция вида $\text{Ca}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_3)_z$. Сульфит магния $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ очень редко выпадает в осадок, так как он значительно лучше растворяется в воде (1,25 г/л).

Очень плохо растворим карбонат кальция CaCO_3 — всего 0,013 г в 1 л воды. Растворимость карбоната магния MgCO_3 находится в зависимости от определенных условий и составляет около 1 г/л.

С течением времени на стенках сосудов нарастают известковые отложения. Их можно убрать механическим или химическим путем. 5%-ный раствор уксусной кислоты удаляет карбонатные отложения; 2%-ный раствор соляной кислоты устраняет сульфиты и бораты кальция.

Известковый осадок становится помехой, если он оседает на эмульсионном слое. Этот осадок имеет оттенки от белого до серого. Известковые отложения заметны на захватанных пальцами участках сухого эмульсионного слоя.

Известковый осадок на фотопленке можно удалить свежим кислым фиксажем. Известковый налет с фотопленки можно также удалить 2%-ным раствором уксусной кислоты или 0,5%-ным раствором соляной кислоты.

§ 8. Обращение с химикатами и растворами

Многие химикаты чувствительны к свету, кислороду, углекислому газу и к воде. Поэтому хранить химикаты лучше всего в герметически закрытых сосудах из коричневого стекла, в сухом и прохладном помещении. Сосуды можно закрывать резиновыми, корковыми или полиэтиленовыми пробками, а также притертыми стеклянными пробками, кроме особо оговоренных случаев. Завинчивающиеся пластмассовые пробки должны иметь прокладки для герметизации.

Сосуды с широким горлом предназначены для твердых химикатов; сосуды с узким горлом — для жидкостей и растворов.

Бутылки с растворами лучше всего закрывать резиновыми пробками или колпачками. Если бутылка заполнена жидкостью, то вставленная пробка выталкивается сжатым воздухом. Для предотвращения выталкивания пробки ее привязывают крепкой бечевкой, как это показано на рис. 3.

Сосуды с кислотами целесообразно ставить на подставки из фарфора, чтобы стекающие капли не повредили поверхности стола или полки.

Каждый сосуд обязательно должен иметь этикетку с названием химиката или раствора. Этикетку лучше всего приклеивать гидрофобным клеем, а надписи делать несмываемыми чернилами. Хорошо подходит паста шариковых ручек. Если этикетку покрыть цапоновым лаком, она не будет бояться растворов.

С течением времени в фотолаборатории накапливаются различные химикаты. Они не должны стоять как попало,

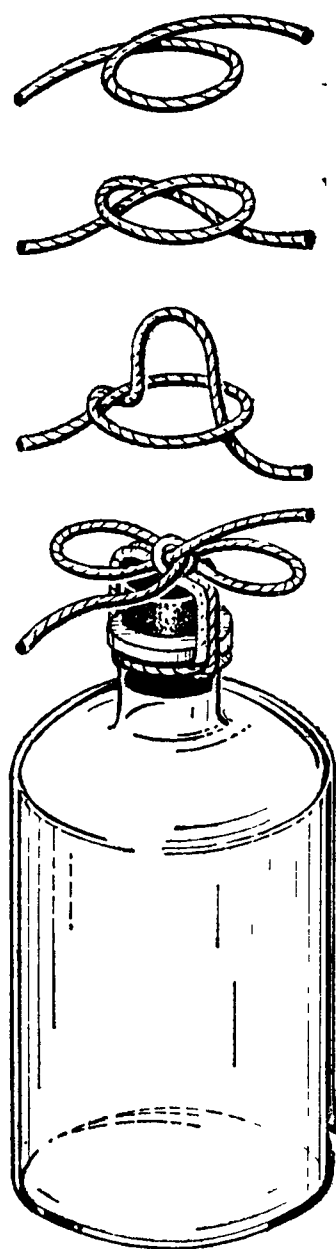


Рис. 3. Пример крепления пробки бечевкой для предупреждения выталкивания ее сжатым воздухом

Их следует располагать в строгом порядке, группируя по целевому назначению. Ядовитые химикаты надо держать закрытыми, отдельно от других, чтобы к ним не прикасались посторонние.

Чтобы избежать несчастных случаев, не следует хранить растворы в посуде из-под пищевых продуктов, в частности, в пивных и винных бутылках. Внешний вид такой бутылки может ввести в заблуждение неосведомленного человека.

В фотографической практике используют некоторые химикаты, которые изменяются в процессе хранения. Например, кристаллические вещества, как правило, выветриваются, т. е. теряют кристаллизационную воду. Содержание основного продукта в навеске вещества становится меньше.

Карбонат натрия кристаллический десятиводный $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержит 63% кристаллизационной воды. При хранении в открытом сосуде в сухом помещении он превращается в моногидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, белый порошок. Моногидрат карбоната натрия содержит 14,5% воды. Правда, до такого обеднения кристаллизационной водой дело доходит редко, но тем не менее потеря воды при неправильном хранении имеет место.

Сульфит натрия кристаллический $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при хранении в открытом сосуде не только теряет кристаллизационную воду, но и окисляется кислородом воздуха до сульфата натрия Na_2SO_4 .

Карбонат калия, или поташ, K_2CO_3 , наоборот, так сильно поглощает влагу из воздуха, что растекается и полностью растворяется в поглощенной воде, и тогда уже правильная дозировка невозможна.

Едкие щелочи NaOH и KOH впитывают углекислый газ и воду из воздуха. Поэтому сосуды, в которых они хранятся, должны быть закрыты пробками и залиты парафином. Стекланные притертые пробки лучше не применять, так как они «пригорают» и их тяжело открывать. Для закрывания бутылок с растворами едких щелочей лучше всего применять резиновые пробки.

Раствор железосинеродистого калия (красной кровяной соли) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ под действием света разлагается с образованием железистосинеродистого калия (желтой кровяной соли), берлинской лазури и синильной кислоты. Яд! Поэтому раствор железосинеродистого калия надо хранить только в посуде из коричневого стекла.

Безводные соли сульфита натрия и соды более стойкие. Их удобнее и взвешивать, так как они имеют порошкообразную форму. Растворение этих солей сопровождается небольшим выделением тепла, которое улучшает процесс. Температура раствора не должна превышать 45°C , так как слишком высокая температура ускоряет окисление веществ, что может привести к разложению некоторых из них.

Для растворения небольших количеств солей применяют стеклянные конические колбы, фарфоровые кружки. Годится также эмалированная посуда, если только эмаль не повреждена. Совершенно непригодна алюминиевая посуда.

Конические колбы удобны тем, что даже при значительном наклоне раствор через край не переливается. По мере увеличения раствора в колбе площадь соприкосновения с воздухом уменьшается, что также благоприятно с точки зрения сохранности раствора.

Перемешивать растворы надо стеклянной палочкой с оплавленным концом в виде капли. Такая палочка удобна также при размельчении комочков солей, которые всегда образуются на дне сосудов при растворении.

Стеклянная палочка может выполнять роль направляющего элемента при сливании растворов (особенно кислот и едких щелочей) из полных сосудов. Раствор потечет по палочке, а не по наружной стенке сосуда (рис. 4). Стеклянную палочку держат левой рукой, прижимают ее к верхнему краю сосуда и медленно наклоняют его. Стекающий по палочке раствор не будет разбрызгиваться и наружные стенки сосуда останутся чистыми. Эта мера предосторожности распространяется также на кружки и мензурки с носиком для слива.

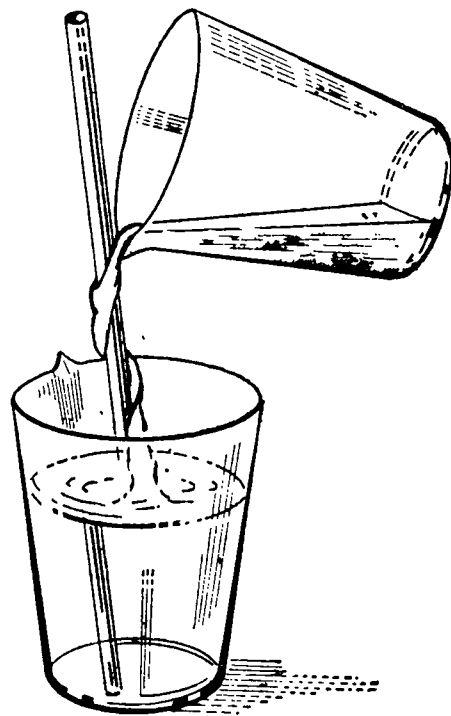


Рис. 4. Переливание раствора с помощью палочки

§ 9. Приготовление и фильтрация растворов

В фотографической практике используется много растворов. Поэтому для избежания путаницы следует готовить каждый раствор отдельно.

Сначала надо выписать на листок рецепт и проверить, не пропущена ли какая-либо его составная часть. При необходимости следует произвести пересчет на соответствующий объем раствора. Сделать навески химикатов, делая пометки в рецепте.

Например, требуется составить 1200 мл проявителя следующего состава:

Сульфит натрия безводный	50 г	60 г
Амидол	5 г	6 г
Бромистый калий	2 г	2,4 г
Вода	до 1 л	до 1,2 л

Во втором столбце указаны пересчитанные навески химикатов для требуемого объема проявителя. Эти количества и выписывают на отдельный листок, по которому делают навески и проверяют составные части рецепта.

Навески проявителя определяют составлением пропорции и решением ее относительно неизвестного. Например:

2 г бромистого калия в 1000 мл раствора,
X г бромистого калия в 1200 мл раствора

$$X = \frac{2 \cdot 1200}{1000} = 2,4 \text{ г бромистого калия.}$$

Аналогичным образом определяют навески всех составных частей раствора для объема 1200 мл (1,2 л).

В большинстве случаев очередность растворения химикатов указана в рецепте. Нельзя присыпать последующий химикат, не дождавшись растворения предыдущего.

Всегда благополучно и быстро составляются проявители из веществ, предварительно растворенных отдельно. В этом случае приготовление рабочего состава сводится только лишь к сливанию отдельных растворов и доведению общего объема добавлением необходимого количества воды.

Приготавливая проявители, надо соблюдать некоторые правила.

Сначала растворяют несколько граммов сульфита натрия из расчета на 1 л воды. Это делается для того, чтобы сульфит натрия первым принял на себя кислород, имеющийся в воде, и тем самым предупредил бы окисление проявляющих веществ. После этого растворяют метол, а затем весь сульфит натрия. Если сделать наоборот, то метол выпадет в осадок в виде крупных хлопьев. В этом

случае образовавшийся осадок может быть растворен только нагреванием всего проявителя. Затем растворяют щелочь, а потом бромистый калий, так как он стоит в рецепте последним.

Гидрохинон и глицин растворяют всегда после сульфита натрия.

Фенидон лучше всего растворять отдельно в растворе сульфита при температуре 60—70°C. Раствор приобретает розоватый оттенок — цвет окисленной формы фенидона.

Добавление гидрохинона восстанавливает окисленную форму фенидона, и проявитель опять становится бесцветным. Хорошо растворяется фенидон в щелочном растворе с сульфитом натрия и гидрохиноном. Крупинки фенидона можно растирать стеклянной палочкой. Полностью растворенный фенидон приливают к остальному раствору.

Большие куски химикатов размельчают в фарфоровой ступке. Чтобы частички вещества не рассеивались вокруг, на пестик сверху накалывают лист бумаги.

Если нет возможности размельчить большие куски кристаллического вещества, то при заполнении ими стеклянного сосуда следует обратить внимание на то, чтобы они не падали на дно, так как ими может быть разбит сосуд. В этом случае лучше использовать фарфоровый сосуд.

При растворении обезвоженных солей (таких, как безводный сульфит натрия, сода кальцинированная) надо следить за тем, чтобы их высыпали в воду постепенно, помешивая. Если же вливать воду в соль, то образуется солевая корка, которая затрудняет дальнейшее растворение вещества.

С едкими щелочами следует обращаться очень осторожно. Особенно надо беречь глаза, так как при размельчении кусков едких щелочей мелкие частички могут попасть в глаз и повредить его. Поэтому необходимо пользоваться защитными очками и иметь наготове 2%-ный раствор борной кислоты для промывания глаз или кожи при попадании на них частиц едкой щелочи.

Чтобы сократить операции по взвешиванию едких щелочей, необходимый объем раствора определяют по навеске едкой щелочи, а не подгоняют вес под объем раствора. Например, по рецепту требуется 10 г NaOH для приготовления 1 л раствора проявителя. Взятый из банки кусок едкой щелочи имеет вес 12,5 г. По весу куса едкой

щелочи определяют объем раствора составлением пропорции и решением ее относительно неизвестного:

$$\begin{array}{l} 10 \text{ г NaOH в } 1000 \text{ мл раствора} \\ 12,5 \text{ г NaOH в } X \text{ мл раствора} \\ X = \frac{12,5 \cdot 1000}{10} = 1250 \text{ мл раствора.} \end{array}$$

Аналогичным образом определяют навески других составных частей проявителя для объема 1250 мл. Например:

$$\begin{array}{l} 6 \text{ г гидрохинона в } 1000 \text{ мл раствора} \\ X \text{ г гидрохинона в } 1250 \text{ мл раствора} \\ X = \frac{6 \cdot 1250}{1000} = 7,5 \text{ г гидрохинона.} \end{array}$$

Очень удобны для взвешивания едкие щелочи гранулированной формы. Процесс взвешивания едких щелочей надо производить быстро, так как они активно поглощают из воздуха влагу и углекислоту.

Растворение едких щелочей сопровождается выделением большого количества тепла. Поэтому надо брать только холодную воду и следить за тем, чтобы при помешивании раствор не разбрызгивался. Раствор едкой щелочи приливают к составляемому проявителю постепенно, при помешивании.

Бура, наоборот, требует теплой или горячей воды, так как она плохо растворяется. После охлаждения раствор буры приливают в общий раствор.

Раствор сульфата натрия Na_2SO_4 добавляют к проявителю небольшими порциями.

Брать химикаты из банки следует только чистой фарфоровой ложкой или совком из пластмассы. Для каждого химиката должен быть свой совок. Совершенно недопустимо брать химикаты голыми руками, а также высыпать обратно в банку химикат, побывавший на чашке весов. При соблюдении этого правила чистота продукта всегда будет сохранена.

Очень легко оперировать концентрированными растворами с известным содержанием вещества при составлении фотографических растворов.

Мы будем пользоваться весо-объемной концентрацией вещества в процентах, т. е. числом граммов растворенного сухого вещества на 100 мл раствора. Таким образом, число граммов безводного вещества, растворенного в условном объеме 100 мл, составляет соответствующий процент.

Например, в 100 мл раствора содержится 40 г KBr; значит, мы имеем 40%-ный раствор KBr.

Все рецепты, как правило, составлены на 1 л готового к употреблению раствора. Поэтому после приготовления раствора объем его доводят добавлением воды до 1 л, а не растворяют все химикаты в 1 л воды.

Составлять разбавленные растворы с концентрацией 1% и 0,1% вещества лучше всего следующим образом.

Взвесить 10 г вещества и приготовить 1 л раствора — это будет 1%-ный раствор. Для приготовления 0,1%-ного раствора надо взять 100 мл 1%-ного раствора и разбавлением водой довести объем до 1 л.

Поскольку разбавляемые растворы рассчитываются на длительное хранение, их лучше всего готовить на дистиллированной воде.

Рассмотрим два примера практических расчетов.

Пример 1. В отбеливающий раствор требуется ввести 35 г KBr. Мы располагаем 40%-ным раствором KBr. Составляем пропорцию и решаем ее относительно неизвестного:

$$\begin{array}{l} 40 \text{ г KBr в } 100 \text{ мл раствора} \\ 35 \text{ г KBr в } X \text{ мл раствора} \\ X = \frac{35 \cdot 100}{40} = 87,5 \text{ мл } 40\% \text{-ного раствора KBr.} \end{array}$$

Пример 2. По рецепту требуется 6 мл 0,1%-ного раствора KJ. Чему равен вес сухого KJ?

Составляем пропорцию и решаем ее относительно неизвестного:

$$\begin{array}{l} 0,1 \text{ г KJ в } 100 \text{ мл раствора (0,1\% -ный раствор)} \\ X \text{ г KJ в } 6 \text{ мл раствора} \\ X = \frac{0,1 \cdot 6}{100} = 0,006 \text{ г KJ.} \end{array}$$

По тем или иным причинам часто бывает нужно разбавлять фотографические растворы водой.

Например, требуется разбавить концентрированный раствор в отношении 1 : 2. В этом случае к 1 объемной части концентрированного раствора надо добавить 2 объемные части воды.

Иногда встречается другое обозначение разбавления: 1+2, т. е. к 1 части проявителя надо добавить 2 части воды. В дальнейшем мы будем пользоваться только такой формой обозначения разбавления растворов.

Если в рекомендации к раствору указано, что раствор перед употреблением нужно разбавить вдвое или втрое, это значит, что взятый для работы объем концентрированного раствора надо удвоить или утроить добавлением соответствующего объема воды, т. е., например, вместо 100 мл должно стать соответственно 200 или 300 мл разбавленного раствора.

Перед взвешиванием химикатов следует обязательно проверить равновесие весов с листками на чашках. После

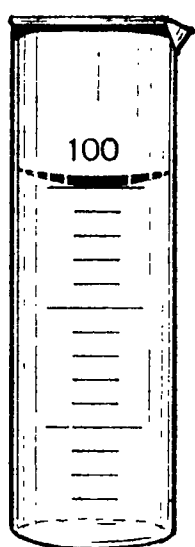


Рис. 5. Отсчет отмериваемого объема жидкости



Рис. 6. Приспособление для фильтрации раствора

этого на правую чашку кладут требуемый разновес (гирьки), а на левую — взвешиваемый химикат. На углу листочка с химикатом целесообразно написать название химиката и величину навески.

Отмеривание необходимых объемов растворов делается при помощи мензурки или измерительного цилиндра. Емкость их определяется условиями надобности.

Мензурки (мерные стаканы) служат для приблизительного отмеривания жидкости, а измерительные цилиндры — для более точных замеров растворов. Отсчет отмериваемого объема жидкости ведется по нижней части мениска (рис. 5).

При взвешивании химикатов совершенно необязательно стремиться к скрупулезной точности.

Точность необходимо соблюдать при взвешивании таких химикатов, которые определяют направление и

скорость химической реакции. Например, изменение концентрации йодистого калия на 0,003 г в первом черно-белом проявителе для цветной обрабатываемой фотопленки сказывается на изменении цвета. Изменение концентрации противобуллирующих веществ отражается на скорости проявления и светочувствительности фотоматериала. Изменение концентрации роданидов в проявителях для обрабатываемых фотоматериалов сказывается на чистоте светов, максимальной плотности и светочувствительности.

Соблюдение точности при взвешивании химикатов требуется для выполнения условия воспроизводимости результатов обработки при проявлении обрабатываемых и негативных фотоматериалов, и особенно цветных.

В общем виде можно лишь указать, что точное взвешивание необходимо для химикатов, которые входят в раствор в малых концентрациях.

Довольно широкие допуски на точность взвешивания химикатов возможны при приготовлении растворов, применяемых в процессах, контролируемых визуально, например черно-белых проявителей для фотобумаг, отбеливающих и фиксирующих растворов.

Для приготовления таких растворов в домашней практике вполне достаточно пользоваться мерками вместо взвешивания на весах. Однажды сделав навески химикатов и измерив их объем подходящей меркой, можно значительно упростить процесс приготовления раствора в дальнейшем.

Обилие очень похожих друг на друга рецептов говорит о том, что все они работоспособны. Зная роль составных элементов рецепта, можно сразу определить свойства раствора в целом.

После отстаивания растворов, приготовленных на жесткой воде, образуется осадок известкового происхождения. В осадок выпадают также другие нерастворимые вещества, образующиеся в процессе использования растворов, — так называемый шлам, буро-серый осадок. Общее количество шлама в цветном проявителе больше, чем в черно-белом.

Чем выше чистота обрабатываемых растворов, тем выше чистота эмульсионного слоя, а это особенно важно для малоформатных фотоматериалов.

Очень чувствительны к грязным растворам эмульсии цветных обрабатываемых фотопленок. Микроскопические кусочки ржавчины, имеющиеся в водопроводной воде, врезаются в слой и портят его.

Фильтрация растворов так же необходима, как и чистая вода для промывки фотопленок.

При фильтрации воронку надо устанавливать в кольцо, а не в горлышко бутылки или колбы. Стекающий отфильтрованный раствор следует направить на стенки сосуда, чтобы он не капал отдельными каплями (рис. 6).

§ 10. Мытье посуды и ее хранение

Рекомендуется взять за правило не оставлять растворы без надобности в бачках и кюветах на продолжительное время, потому что на их стенках осаждаются продукты реакции, загрязняющие бачки и кюветы. После окончания работы посуду следует промыть щеткой, мочалкой или поролоновой губкой. Последняя очень практична.

Спирали бачков периодически надо промывать теплой водой со щеткой, так как в канавках образуются наросты от так называемой эмульсионной бахромы. Прилипшая к эмульсии бахрома часто бывает причиной порчи негативов.

На внутренних стенках бачков из-под растворов со временем появляются опалесцирующие налеты. Это либо известковые отложения, либо серебро.

Рис. 7. Щит для хранения химической посуды

Известковые отложения обычно возникают в растворах проявителей, приготовленных на жесткой воде. Их удаляют раствором 2%-ной соляной кислоты.

Серебряные отложения на стенках появляются при хранении использованных проявителей с большим содержанием сульфита, фиксажей, отбеливающих растворов. Осадок серебра можно удалить, ополоснув сосуд теплым отбеливающим раствором, а после него — раствором фиксажа. Отбеливающий раствор переводит серебро в соль, которая растворяется тиосульфатом натрия.

Самым радикальным средством мытья посуды является так называемая х р о м о в а я с м е с ь — раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте:

Двуххромовокислый калий	10 г
Серная кислота концентрированная . . .	100 мл

С хромовой смесью надо обращаться очень осторожно. Следить, чтобы брызги ее не попадали на кожу, глаза, одежду. Переливать раствор только при помощи сухой воронки, вливать также лучше в сухую посуду. Хранить хромовую смесь в плотно закупоренной бутылке.

Мыть посуду с целью удаления жира можно горячим мыльным раствором или раствором соды. На чисто вымытых стенках вода не собирается в капли, а равномерно растекается по всей поверхности.

Для мытья цилиндров, воронок, узкогорлых бутылок и пр. применяют ершики.

Вымытую посуду опрокидывают вверх дном для стекания воды. Очень удобно хранить стеклянную посуду на щите с шипами.

Для измерительных цилиндров лучше сделать специальную полочку с прорезями по диаметру цилиндра. Чистый цилиндр переворачивают вверх дном и вставляют в соответствующую прорезь (рис. 7).

При таком хранении посуды на дне ее не скапливается влага и пыль. Посуда всегда готова к употреблению.

Фото материалы и их свойства

§ 11. Фотографический материал

Ф о т о г р а ф и ч е с к и й м а т е р и а л состоит из фотографической эмульсии — светочувствительного слоя, нанесенного на подложку (основу). В качестве подложки используются различные пленки, бумага и стекло.

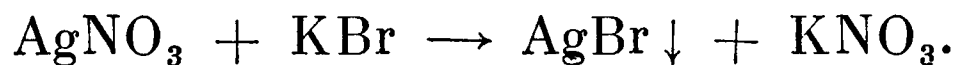
Двумя основными составными частями фотографической эмульсии являются желатина и галогенид серебра. Причем для изготовления обычных эмульсий ни одно из них не может быть заменено другим равноценным веществом.

Фотографическая эмульсия, строго говоря, не является эмульсией в настоящем смысле этого слова. Термин «фотографическая эмульсия» применяется так давно и стал настолько общепринятым, что это несоответствие между термином и понятием имеет теперь чисто формальное значение.

Впервые желатиновые фотографические эмульсии стали практически применяться с 70-х годов прошлого века.

Фотографическая эмульсия содержит светочувствительные г а л о г е н и д ы с е р е б р а AgBr , AgCl , AgI , находящиеся во взвешенном состоянии. Процесс изготовления эмульсии заключается в смешивании азотнокислого серебра и бромистого калия в растворе желатины.

Химическая реакция протекает по следующей схеме:



Образующиеся в результате реакции кристаллы бромистого серебра равномерно распределяются по всему объему раствора желатины.

Ж е л а т и н а представляет собой не только связывающую среду для кристаллов галогенида серебра, но и оказывает решающее действие в процессе созревания и получения эмульсии определенной светочувствительности. Выдержанная определенное время, эмульсия студениется

при низкой температуре, а затем, измельченная, промывается водой для удаления ненужных продуктов реакции, например азотнокислого калия. Далее эмульсия плавится, в нее вводятся многочисленные специальные добавки, и только после этого на специальных машинах она поливается на подложку, студениется и сушится.

В зависимости от типа и назначения толщина сухого эмульсионного слоя колеблется от сотых долей миллиметра до нескольких десятых долей.

§ 12. Элементарные понятия о сенситометрии

С е н с и т о м е т р и я — наука об измерении фотографических свойств светочувствительных фотоматериалов. Без знания основ сенситометрии невозможно понимание самой сущности фотографического процесса.

Фотографические свойства фотоматериала и влияние на них обрабатывающих растворов всегда можно оценить с помощью характеристической кривой.

Х а р а к т е р и с т и ч е с к а я к р и в а я выражает зависимость между логарифмом экспозиции и оптической плотностью почернения.

Э к с п о з и ц и я — количество освещения, сообщаемое фотоматериалу для получения изображения. Количество освещения оценивается произведением освещенности фотоматериала на время, в течение которого свет действует на фотоматериал.

О п т и ч е с к а я п л о т н о с т ь — мера непрозрачности. Оптическая плотность фотографического изображения выражается обратным логарифмом коэффициента пропускания:

$$D = \lg \frac{1}{\tau} = - \lg \tau,$$

где D — оптическая плотность; τ — коэффициент пропускания.

К о э ф ф и ц и е н т п р о п у с к а н и я — отношение прошедшего света к падающему.

Точно дозированные экспозиции получают специальным прибором — **с е н с и т о м е т р о м**. Проявленное изображение, состоящее из ряда полей с постепенно нарастающими почернениями, называется **с е н с и т о г р а м м о й**.

Типичная характеристическая кривая показана на рис. 8.

По мере увеличения экспозиции (или яркости объекта съемки при постоянной выдержке) будут возрастать оптические плотности изображения до определенного предела.

Величина минимальной оптической плотности на характеристической кривой является оптической плотностью вуали D_0 . Обычно это точка, лежащая на нижнем горизонтальном участке характеристической кривой. Ей соответствует оптическая плотность участка фотоматериала, не подвергавшегося действию света. Оптическая плотность вуали определяется прежде всего свойствами самого фотоматериала и условиями его обработки.

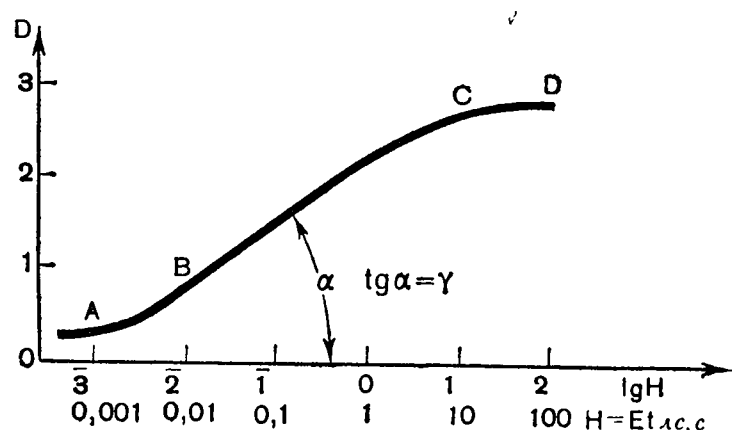


Рис. 8. Типичная характеристическая кривая негативного фотоматериала

Минимальное почернение $D_{\text{мин}}$, обнаруживаемое сверх вуали, называется нижним пределом почернения или порогом почернения (точка A на кривой рис. 8), а

соответствующая ему экспозиция отвечает пороговому значению экспозиции для получения оптической плотности, отличающейся от вуали.

Наибольшая возможная оптическая плотность почернения называется верхним пределом почернения (точка D) или максимальной плотностью $D_{\text{макс}}$. Величина максимальной и минимальной оптических плотностей зависит от свойств фотоматериала и от условий обработки его. Дальнейшее увеличение экспозиции, как правило, не дает прироста оптической плотности. Иногда при очень больших экспозициях, превышающих средние в тысячи раз, на некоторых фотоматериалах получаются плотности с меньшими почернениями. Это явление называется соляризацией, а участок характеристической кривой со спадом после достижения максимального почернения — областью соляризации.

Соляризация, если таковая наблюдается, мало заметна при малом времени проявления и совершенно исчезает при продолжительном проявлении. Соляризации не будет, если перед проявлением фотоматериал обработать слабым раствором йодистого калия.

В большинстве случаев средний участок BC характеристической кривой прямолинеен. Это значит, что в определенном интервале всегда существует линейная зависимость между приростом экспозиции и приростом плотности.

Начальный участок AB характеристической кривой соответствует малым экспозициям от темных деталей объекта, а конечный участок CD — большим экспозициям от ярких деталей объекта. Прямолинейный участок BC соответствует средним экспозициям, полученным от средних по яркости деталей объекта, таких, например, как человеческое лицо и пр.

Воспроизведение яркостей объекта съемки с тем или иным контрастом можно оценить по наклону характеристической кривой. Принято называть тангенс угла наклона α прямолинейного участка характеристической кривой коэффициентом контрастности, до которого проявлен фотоматериал. Коэффициент контрастности обозначают греческой буквой гамма (γ).

При определении свойств фотоматериала строят характеристические кривые для различного времени проявления. Получают так называемое семейство характеристических кривых (рис. 9, а). Для каждой характеристической кривой определяют коэффициент контрастности γ , светочувствительность S и плотность вуали D_0 . По полученным значениям строят кривые зависимости коэффициента контрастности (гаммы), светочувствительности и вуали от продолжительности проявления. Они называются кривыми кинетики проявления (рис. 9, б). По параметру $\gamma_{рек} = 0,8$ определены требуемая продолжительность проявления и полу-

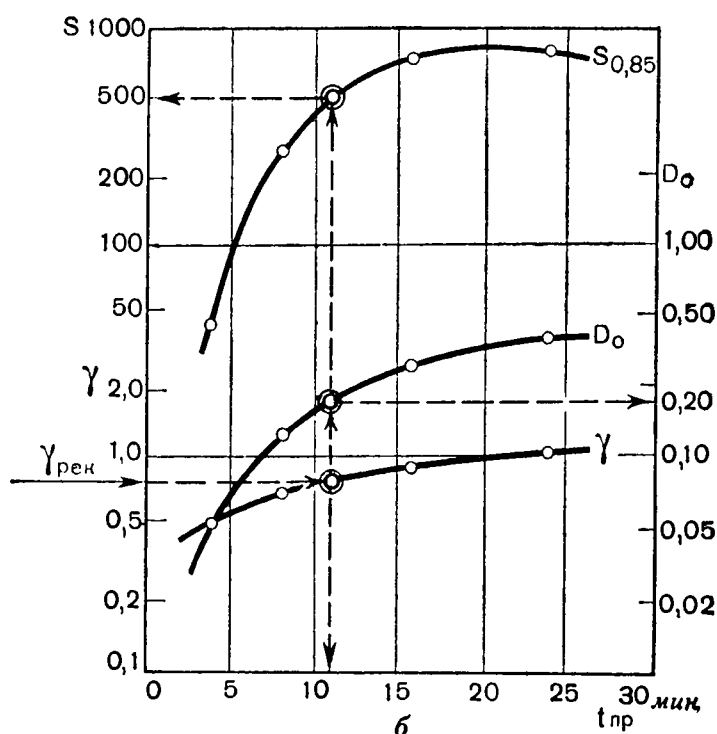
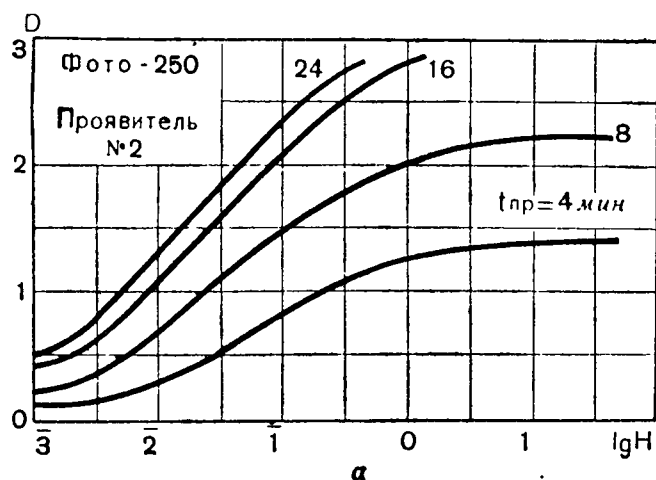


Рис. 9. Характеристические кривые черно-белой негативной фотопленки и кривые кинетики проявления

чаемые при этом число светочувствительности $S_{0,85}$ и плотность вуали D_0 .

Мы рассмотрим только общие закономерности изменения фотографических свойств светочувствительных материалов в зависимости от режима обработки.

Наиболее важными фотографическими характеристиками материала являются коэффициент контрастности, светочувствительность и вуаль. От умения управлять этими характеристиками зависит конечное качество изображения.

Так как наклон прямолинейного участка характеристической кривой зависит прежде всего от продолжительности проявления, то коэффициент контрастности (гамма) характеризует степень проявленности фотографического изображения.

Каждый тип фотоматериала способен проявляться до вполне определенного максимального коэффициента контрастности $\gamma_{\text{макс}}$. Но обычно негативные фотоматериалы проявляют до оптимальных, заранее определенных (рекомендованных) значений коэффициентов контрастности $\gamma_{\text{рек}}$. Так, негативные полутонные изображения на практике проявляют до $\gamma_{\text{рек}} = 0,6—0,8$.

Скорость роста коэффициента контрастности увеличивается с повышением активности проявления, т. е. с увеличением температуры и степени перемешивания раствора.

Кроме того, коэффициент контрастности зависит также от абсолютной величины выдержки при экспонировании. При очень коротких выдержках коэффициент контрастности меньше, чем при больших. Вот почему рекомендуется проявлять большее время фотоматериалы, экспонированные электронной импульсной лампой, чем фотоматериалы, экспонированные обычным способом.

Общая светочувствительность всех фотоматериалов растет по мере увеличения времени проявления. Но после достижения максимального значения она остается постоянной или начинает постепенно падать из-за роста вуали.

§ 13. Светочувствительность

Светочувствительность обычно определяется по установленному критерию. Им может быть, например, некоторая величина оптической плотности при заданной степени проявленности.

Для численного выражения светочувствительности обычно пользуются обратной величиной экспозиции для получения заданной оптической плотности.

Светочувствительность подсчитывается по формуле:

$$S = \frac{k}{H_{кр}},$$

где S — число светочувствительности; k — константа, абсолютное значение которой различно для различных систем и критериев; $H_{кр}$ — экспозиция (количество освещения) в лк·с для получения оптической плотности по заданному критерию.

По действующему ГОСТ 10691—63 число светочувствительности определяется по формуле $S_{0,85} = \frac{10}{H_{кр}}$, где $H_{кр}$ — экспозиция, соответствующая оптической плотности 0,85 над плотностью вуали при $\gamma_{рек} = 0,8$ (рис. 10, а).

По новому ГОСТ 10691.2—73 (с 1 января 1977 г.) число светочувствительности определяется по формуле $S_{0,1} = \frac{0,8}{H_{кр}}$, где $H_{кр}$ — экспозиция, соответствующая оптической плотности 0,1 над плотностью вуали при постоянной

степени проявленности. Последняя оценивается так называемым рекомендуемым средним полезным градиентом $\bar{g} = 0,62$. Это соответствует такой степени проявленности, когда интервалу экспозиций 1 : 20 соответствует разница оптических плотностей в двух точках характеристической кривой, равной 0,8 (рис. 10, б).

Отношение указанного интервала плотностей $\Delta D = 0,8$ к интервалу экспозиций в логарифмическом выражении $\Delta \lg H = 1,3$ — есть средний полезный градиент:

$$\bar{g} = \frac{\Delta D}{\Delta \lg H} = \frac{0,8}{1,3} \approx 0,62.$$

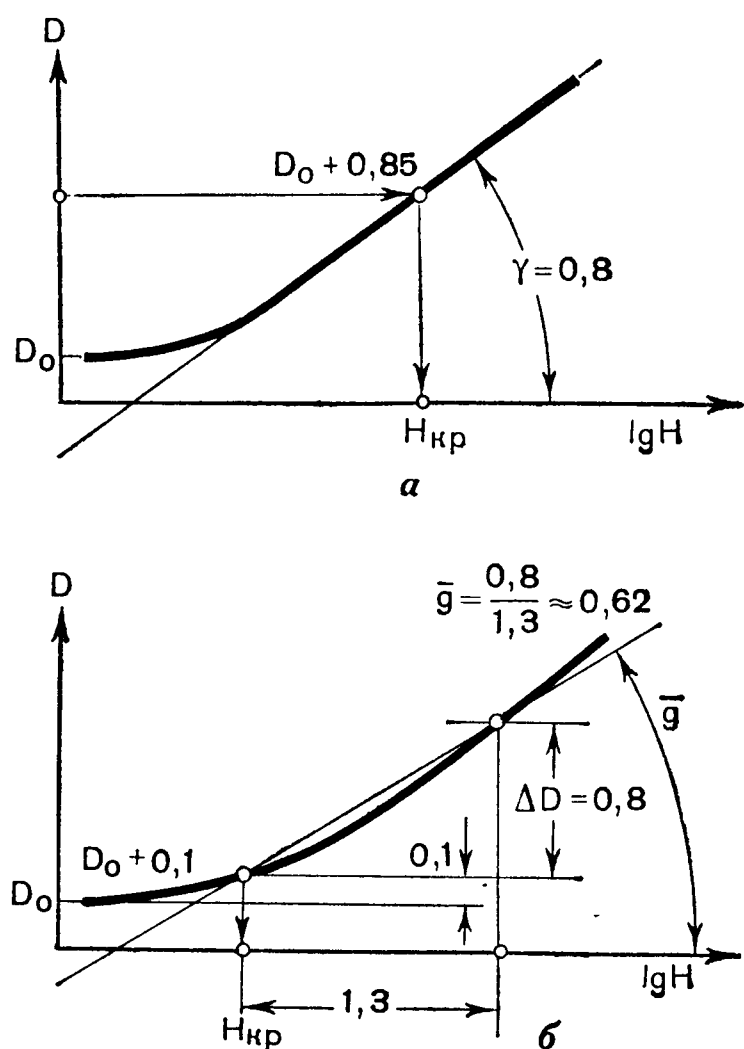


Рис. 10. Схемы определения чисел светочувствительности: а — по ГОСТ 10691-63; б — по ГОСТ 10691.2—73

Таблица 5

Перевод чисел светочувствительности

Число светочувствительности в системе			Преимущественное назначение фотоматериала
ГОСТ	DIN	ASA	
5,5 8 11 16 22	9 10 11 12 13 14 15	6 8 10 12 16 20 25	Для хороших условий освещения и для сюжетов, требующих значительных увеличений
32 45 65 90	16 17 18 19 20 21	32 40 50 64 80 100	
130 180 250 350 500 700 1000 1400 2000 2800	22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36	125 160 200 250 320 400 500 650 880 1000 1250 1600 2000 2500 3200	

Примечание. Некоторые различия в толковании перевода чисел светочувствительности из одной системы в другую объясняются не только различием методик определения светочувствительности, но и различием калибровочных экспонометрических постоянных, заложенных в экспонометрические устройства, поставляемые на рынок различными фирмами-изготовителями.

Геометрически он выражается тангенсом угла наклона прямой, соединяющей точки характеристической кривой, соответствующие началу и концу интервала плотностей. Средний градиент $\bar{g}$ меньше коэффициента контрастности γ прямолинейного участка характеристической кривой.

Средний градиент $\bar{g}=0,62$ приблизительно соответствует коэффициенту контрастности $\gamma=0,7$.

Сравнивать различные фотоматериалы по светочувствительности можно только при условии обработки их до одинаковой степени проявленности.

В мировой практике существует несколько методов определения светочувствительности, каждый из которых имеет свои критерии и константы. Для ориентировочного перевода чисел светочувствительности из одной системы в другую можно пользоваться табл. 5.

В системах ГОСТ и ASA изменение светочувствительности в 2 раза выражается изменением численного значения светочувствительности также в 2 раза.

В системе DIN изменение светочувствительности в 2 раза выражается изменением численного значения светочувствительности на 3 единицы DIN.

Например, фотоматериалы 15 и 27 ед. DIN различаются по светочувствительности в 16 раз. Числовая разница составляет: $27-15=12$ ед. DIN. Число ступеней * изменения светочувствительности в 2 раза составляет: $12:3=4$. Следовательно, один фотоматериал отличается от другого по светочувствительности в $2^4=2\cdot2\cdot2\cdot2=16$ раз.

Разница в 1 ед. DIN эквивалентна изменению светочувствительности в $\sqrt[3]{2}=1,26$ раза. Разница в 2 ед. DIN эквивалентна изменению в $\sqrt[3]{2}\cdot\sqrt[3]{2}=1,26\cdot1,26=1,6$ раза.

Переход от одной стандартной светочувствительности фотоматериала по табл. 5 к следующей в отечественной системе ГОСТ эквивалентен изменению светосилы объектива на половину ступени диафрагмы, а в зарубежных системах — на $1/3$ ступени.

§ 14. Оценка фотографического изображения по экспозиции

Качество изображения зависит не только от правильности проведения химико-фотографической обработки фотоматериалов, но и от правильности экспонирования его как при съемке, так и при печатании.

* С т у п е н ь — термин, принятый в практике экспонометрических расчетов, — величина, соответствующая двукратному изменению экспозиции, светочувствительности, освещенности, яркости или выдержки.

В очень краткой форме мы рассмотрим элементарные основы экспонирования фотоматериалов в связи с их свойствами. Поскольку вопросы экспонометрии нельзя рассматривать в отрыве от фотографического изображения (негативного или позитивного), то сначала мы рассмотрим качественную сторону оценки негатива, а также диапозитива, полученного на обрабатываемом фотоматериале.

Качество негатива определяется как по общей плотности изображения, так и по интервалу плотностей между самым плотным и самым прозрачным участками изображения, т. е. между светами и тенями.

Общая плотность оценивается по степени почернения изображения в тенях, т. е. в тех участках изображения, которые соответствовали теневым или очень темным участкам объекта съемки. Если почернение в тенях велико *, то негативы называют плотными. Наоборот, если почернение в тенях слишком мало, а изображение в целом прозрачно, негативы называют тонкими.

При оценке почернения в тенях нужно остерегаться того, чтобы не принять плотность вуали за плотность изображения. Вуаль нужно оценивать по неэкспонированным участкам фотоматериала. В качестве таковых могут быть использованы с некоторым приближением межкадровые промежутки, перфорационные дорожки, неэкспонированные начало или конец фотопленки.

Плотность теневых участков определяет величину экспозиции при печатании позитивов.

Различие в почернениях между светами и тенями изображения характеризует контраст негатива. Негативы с различными общими плотностями могут быть одного контраста. Решающей является только разница в почернении между тенями и светами, но не абсолютные значения почернения.

Если при нормальном объекте разница в почернении между светами и тенями велика, негатив называют контрастным. У негативов среднего контраста разница в почернениях меньше и интервал оптических плотностей

* Оптическая плотность изображения более чем 0,5. Трудно дать словесную оценку величине оптической плотности без сравнения ее с каким-либо эталоном. Приблизительным эталоном для визуальной оценки оптической плотности черно-белого изображения может служить серая подложка черно-белых негативных фотопленок, оптическая плотность которых составляет 0,25.

изображения нормального объекта в среднем составляет около 1,5. У мягкого негатива подобный же объект имеет интервал плотностей несколько меньший. Если контраст негативного изображения слишком мал, такие негативы называют в я л ы м и. Подобная оценка негативов носит чисто условный характер.

Негативы, предназначенные для увеличения (проекционное печатание), должны быть мягкими. Негативы для контактного печатания должны быть несколько контрастнее, чем негативы, предназначенные для увеличения. Это можно объяснить я в л е н и е м с в е т о р а с с е я н и я в почернениях. При этом, чем больше оптическая плотность почернения, тем сильнее и светорассеяние.

При контактном печатании весь свет, прошедший почернение (нерассеянный и рассеянный), участвует в экспонировании позитивного фотоматериала. При проекционном печатании определенная доля рассеянного света не принимает участия в экспонировании. Таким образом, эффективные оптические плотности при проекционном печатании больше, чем при контактном. Соответственно один и тот же негатив будет мягче при контактном печатании, чем при проекционном. Это хорошо подтверждается практикой проекционного и контактного печатания с одного негатива на одну и ту же фотобумагу.

Как же должен выглядеть доброкачественный негатив?

Критерием оценки качества негатива с точки зрения правильности экспонирования обычно служат теневые участки изображения, т. е. изображения темных деталей объекта.

Теневые участки полутонного негатива должны иметь заметное для глаза почернение, отличаемое от вуали. Так, в изображении очень темных объектов, например черного бархата (поверхность с наименьшим коэффициентом отражения), должны различаться детали. В то же самое время через плотные участки негатива, например изображение неба, можно было бы различать шрифт при наложении негатива на текст на хорошей мелованной бумаге.

Теневые участки негатива полутонной репродукции должны иметь довольно заметную оптическую плотность, не менее, чем 0,6. Негатив должен быть плотным. Тем самым обеспечивается построение изображения на прямолинейном участке характеристической кривой с целью обеспечения минимальных искажений при репродуцировании.

Теневые участки негатива штриховой репродукции должны быть совершенно прозрачными, а фон — достаточно плотным. Негатив должен быть контрастным.

Это основные критерии, по которым можно ориентироваться при оценке черно-белого негатива по экспозиции.

Правильно экспонированный доброкачественный диапозитив, полученный на обрабатываемом фотоматериале, должен иметь довольно светлые участки изображения ярких деталей объекта и плотные участки изображения темных деталей объекта съемки. Следовательно, при просмотре диапозитива на экране белое должно выглядеть белым, а черное — черным. Если белое выглядит серым, то при съемке была дана слишком малая экспозиция (недодержка). Если же черное выглядит серым, то при съемке была дана слишком большая экспозиция (передержка). Основным критерий — серое должно быть серым.

Как показывает практика, при съемке на черно-белые и цветные обрабатываемые фотоматериалы правильное воспроизведение объекта может быть получено только при правильной экспозиции.

Определение правильной экспозиции осуществляется несколькими способами.

§ 15. Экспонирование светочувствительных фотоматериалов

Наиболее объективным способом определения экспозиции является использование светоизмерительных устройств.

На принципе измерения яркости или освещенности объекта съемки построены все измерительные приборы для определения экспозиции, так называемые *экспонометры*. Экспонометры снабжены специальными пересчетными устройствами — *калькуляторами*, которые автоматизируют пересчет и упрощают определение пары выдержка + диафрагма по заданной светочувствительности фотоматериала с учетом потерь света в объективе.

Мы рассмотрим физические основы получения правильно экспонированного фотоматериала, опираясь на его сенситометрические свойства.

Объект съемки, как правило, состоит из деталей, имеющих самые разнообразные яркости. *Я р к о с т ь*

того или иного участка объекта определяется его освещенностью и способностью отражать упавшие на него световые лучи. Наибольшее почернение фотоматериала вызовет экспозиция, полученная им от наиболее яркой детали, а наименьшее почернение — от наименее яркой.

Поверхности средней яркости со средним коэффициентом отражения ρ^* воспроизводятся почернениями средних плотностей, которые при просмотре в проходящем свете адаптированный глаз оценивает как серые или средне-яркие.

При равномерной освещенности, создаваемой источником света, от каждого предмета отражается свет, количество которого прямо пропорционально коэффициенту отражения. Таким образом, для расчета экспозиции достаточно измерить какую-либо одну величину — яркость объекта съемки или его освещенность.

Чтобы получить нормальную экспозицию по яркости объекта съемки, измерение следует производить по его деталям, которые глаз оценивает по яркости как средние или как серые для данного объекта. Серые поверхности обычно имеют коэффициент отражения, близкий к 0,17, например сухая булыжная мостовая, асфальтовые покрытия, гранитный щебень и т. п.

Исследования показывают, что интегральный** коэффициент отражения большинства объектов съемки составляет также 0,17, т. е. отраженный свет, действующий на светоприемник, составляет примерно $\frac{1}{6}$ часть от света, упавшего на объект съемки.

Калькуляторы большинства экспонометров построены таким образом, что при измерении яркости объекта съемки со средним коэффициентом отражения в интервале $\rho = 0,16—0,20$ показывают правильную экспозицию. Здесь очень важно заметить, что чем больше коэффициент отражения объекта отличается от среднего, тем больше будет ошибка в определении экспозиции по яркости.

Дело в том, что сам экспонометр «не знает» отражательной способности объекта съемки. Он регистрирует лишь абсолютную величину яркости объекта, а калькулятор прибора указывает экспонометрические параметры: вы-

* Величина коэффициента отражения показывает, какая доля светового потока, падающего на поверхность, отражается ею. Коэффициент отражения всегда меньше единицы.

** И н т е г р а л ь н ы й — значит средневзвешенный, общий.

держку и диафрагму, которые следует установить на фотокамере, чтобы получить на фотоматериале изображение с принятой за норму величиной оптической плотности, например 0,85 над плотностью вуали.

Таким образом, при определении экспозиции по яркости объекта экспонометр приводит ее к «серому».

Чтобы исключить ошибки в определении экспозиции, при использовании экспонометров с большим углом восприятия рекомендуется несколько наклонять их к земле, с тем чтобы уменьшить влияние яркого источника света (каковым является небо) на показания прибора.

При определении экспозиции объектов съемки с большим интервалом яркостей рекомендуется направлять экспонометр на объект таким образом, чтобы доли ярких и темных участков этого объекта были равны. В этом случае очень удобны экспонометры с видоискателями.

Если негативная фотопленка экспонирована правильно, то каждый кадр с фотопленки печатают с одной и той же выдержкой, независимо от объекта съемки.

В большинстве случаев этого можно достигнуть определением экспозиции по освещенности объекта или же измерением яркости эталонной серой поверхности, помещенной рядом с объектом съемки. Определение экспозиции по яркости эталонной серой поверхности *, диффузно рассеивающей свет, собственно, является косвенным методом определения экспозиции по освещенности. Ведь яркость поверхности прямо пропорциональна освещенности.

Определение экспозиции по освещенности дает возможность получить такие негативы и диапозитивы, плотности которых наилучшим образом соответствуют яркостям объекта съемки. Преимущество определения экспозиции по освещенности особенно наглядно выявляется при съемке на обрабатываемые фотоматериалы.

В связи с изложенным рассмотрим распределение оптических плотностей негативного изображения на характеристической кривой в зависимости от общей экспозиции (рис. 11).

На графиках под каждой осью экспозиций дополнительно дана вспомогательная ось с числовыми значениями коэффициентов отражения различных объектов. Точками

* Эталонную серую поверхность можно заменить белой, но в этом случае необходимо вносить поправку в показания экспонометра. Экспозиция должна быть увеличена во столько раз, во сколько белая поверхность ярче серой.

отмечены величины коэффициентов отражения тех предметов, по яркостям которых определялись экспозиции: по серому предмету со средним коэффициентом отражения $\rho=0,16$ (рис. 11, б), по темному предмету с коэффициентом отражения $\rho \approx 0,01$ (рис. 11, а) и по светлому предмету с коэффициентом отражения $\rho \approx 1$ (рис. 11, в).

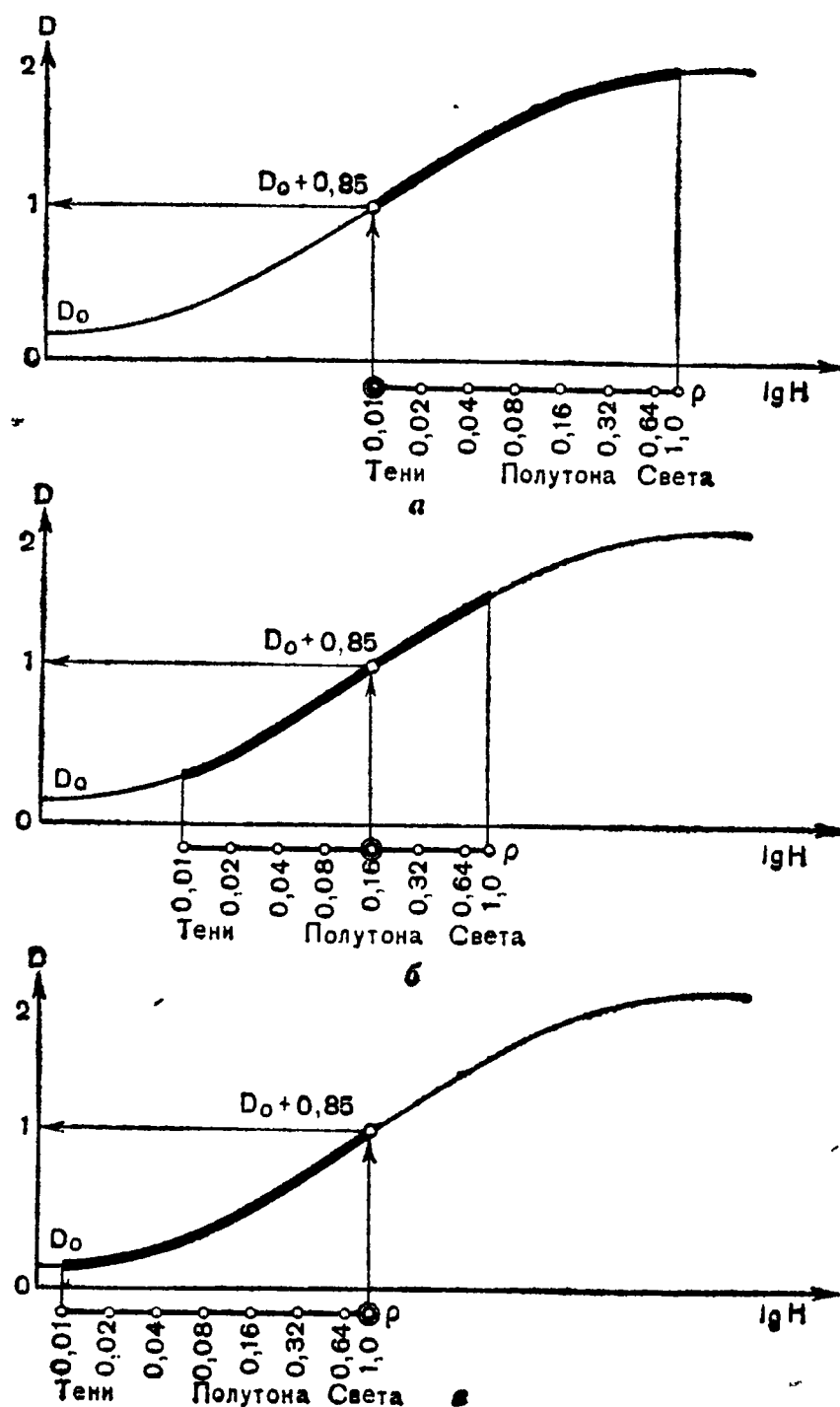


Рис. 11. Распределение яркостей объекта съемки на характеристической кривой негативного фотоматериала

Во всех случаях точкой привязки на характеристической кривой является оптическая плотность 0,85 над плотностью вуали при рекомендованной степени проявленности $\gamma_{\text{рек}}=0,8$. Координаты этой точки нам известны из формулы определения числа светочувствительности:

$$S_{0,85} = \frac{10}{H_{\text{кр}}}.$$

Экспонетр всегда указывает на экспозицию, необходимую для получения определенной оптической плот-

ности в соответствии со светочувствительностью фотоматериала и усредненными потерями света в объективе. Экспозиция для получения нормально экспонированного кадра зависит только от светочувствительности фотоматериала.

На каждой характеристической кривой показаны участки воспроизведения символического объекта съемки, в котором имеются предметы с различными коэффициентами отражения — от свежеснежного снега до черного бархата, т. е. интервал яркостей * объекта съемки составляет 100:1.

Графики наглядно показывают, что негатив, для которого экспозиция определялась по темному предмету, оценивается как плотный, по серому — как нормальный и по светлому — как тонкий.

В плотном негативе с меньшим контрастом воспроизводятся детали объекта съемки в светах. В тонком негативе, наоборот, совершенно неудовлетворительно получаются темные детали. Нормально экспонированный негатив имеет гармоничное распределение оптических плотностей изображения в соответствии с яркостями объекта съемки.

§ 16. *Хранение фотоматериалов*

При хранении свойства всех фотографических материалов меняются, и тем скорее, чем выше температура и влажность окружающего воздуха. В свою очередь высокочувствительные фотоматериалы меняют свойства скорее, чем низкочувствительные; а цветные — скорее, чем черно-белые. Изменение свойств заключается прежде всего в увеличении плотности вуали, снижении светочувствительности, уменьшении контраста.

Известно, что с понижением температуры замедляются все процессы. Поэтому рекомендуется хранить фотоматериалы при пониженной температуре, например в домашнем холодильнике. В нижней части холодильника, работающего в мягком режиме, всегда обеспечивается температура около $+5^{\circ}\text{C}$.

* И н т е р в а л я р к о с т е й — отношение максимальной яркости к минимальной. В некоторых случаях для удобства сопоставления пользуются логарифмическим выражением интервала яркостей. Для приведенного примера $\lg \frac{100}{1} = 2$.

Относительная влажность воздуха не должна превышать 60%.

При хранении светочувствительный материал следует тщательно герметизировать. Лучше всего фотоматериалы хранить в металлических коробках или патронах. Места соединений составных частей коробки или патрона заклеивают липкой лентой в несколько слоев. Это относится в равной степени как к неэкспонированным, так и к экспонированным фотоматериалам.

Хранение в полиэтиленовых пакетах, даже запаянных, не спасает от проникновения внутрь вредных паров — полиэтилен паропроницаем.

К вредным парам и газам относятся формальдегид, сероводород, испарения красок, органические растворители, аммиак, выхлопные газы моторов, меркаптаны и др.

Совершенно недопустимо одновременное хранение в холодильнике фотоматериалов и мясных или рыбных продуктов. Выделяющиеся ими продукты гниения — м е р к а п т а н ы — губительно действуют на светочувствительные слои, вуалируя их. Меркаптаны содержатся и в отопительном газе.

Если фотоматериалы хранятся в холодильнике, то перед использованием их надо заблаговременно вынуть из холодильника. В противном случае на холодной поверхности фотоматериала будет конденсироваться влага, всегда имеющаяся в воздухе.

С целью предупреждения конденсации паров воды перед установкой коробки с фотоматериалом в холодильник в нее целесообразно поместить влагопоглотитель, например с и л и к а г е л ь.

Химико-фотографические свойства обрабатывающих растворов

§ 17. Многообразие способов обработки светочувствительных фотоматериалов

При химико-фотографической обработке светочувствительных материалов наряду с используемыми различными проявляющими веществами и проявителями не менее важное значение имеют условия проявления и процессы последующей обработки проявленного изображения.

Кроме обычного процесса с последовательным погружением обрабатываемого фотоматериала в соответствующие растворы уже издавна предлагались различные другие способы, а также совмещение отдельных операций общего процесса.

В современном развитии техники химико-фотографической обработки фотоматериалов наблюдается определенный отход от универсальных процессов и обычной обработки их в растворах с целью достижения успешных результатов наиболее простым способом.

П р о я в л е н и е — основной и главнейший процесс при обработке фотоматериалов.

Кроме обычно применяемого химического проявления мы рассмотрим химическую сущность других способов проявления фотоматериалов: физического, одновременного проявления и фиксирования, многочисленных способов выравнивающего проявления, способов обращения черно-белых и цветных фотоматериалов, различных способов проявления позитивных фотоматериалов и др.

Но прежде мы рассмотрим некоторые общие положения, знание которых поможет лучше уяснить сущность химических процессов, протекающих при обработке фотоматериалов.

§ 18. Кислотно-основная буферность растворов

Скорость многих процессов находится в прямой зависимости от рН раствора. Одни вещества очень чувствительны к изменению рН раствора на десятую долю значения, другие менее чувствительны.

На рис. 12 показана зависимость проявляющей способности некоторых веществ от величины рН проявляющего раствора при постоянной экспозиции и постоянном времени проявления.

Так, парааминофенол и глицин менее чувствительны к изменению рН раствора, чем гидрохинон и пирогаллол. Метол начинает заметно проявлять уже в кислой среде при $\text{pH}=6$, а гидрохинону необходима только щелочная среда с рН не ниже 9,5.

Из-за того, что скорости проявления сильно зависят от изменения рН раствора, предпринимается ряд мер для поддержания постоянства щелочности раствора.

В процессе проявления выделяется кислота, которую нейтрализует щелочь. Чем большее количество кислоты может быть нейтрализовано щелочью раствора без заметного изменения общей щелочности проявителя, тем большей кислотно-основной буферной емкостью обладает система в целом. Поэтому используются растворы, имеющие высокую буферную емкость.

Буферная емкость зависит от присутствия в растворе двух компонент, одна из которых может соединяться с ионами водорода, а другая — диссоциировать с образованием ионов водорода, тем самым поддерживая на постоянном уровне концентрацию водородных ионов (например, бура и борная кислота).

Чтобы проявляющий раствор с самого начала работал в области большой буферности, в него добавляют слабую кислоту в количестве, эквивалентном 20% введенной в него щелочи.

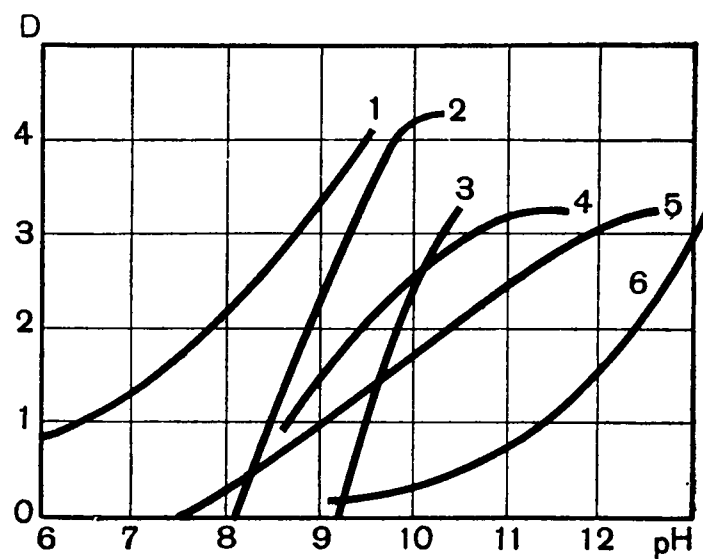


Рис. 12. Кривые зависимости оптической плотности изображения от величины рН проявляющего раствора: 1 — метол; 2 — пирогаллол; 3 — гидрохинон; 4 — парааминофенол; 5 — глицин; 6 — парафенилендиамин

Чем меньше буферная емкость проявляющего раствора, тем ниже рН в реакционном слое у поверхности проявляющегося кристалла и тем медленнее идет проявление.

Буферную емкость можно повысить также за счет увеличения концентрации вещества, определяющего рН системы.

§ 19. Химическое и физическое проявление

Проявление фотографического изображения в том виде, как оно производится в обычной практике, заключается в восстановлении экспонированных микрокристаллов

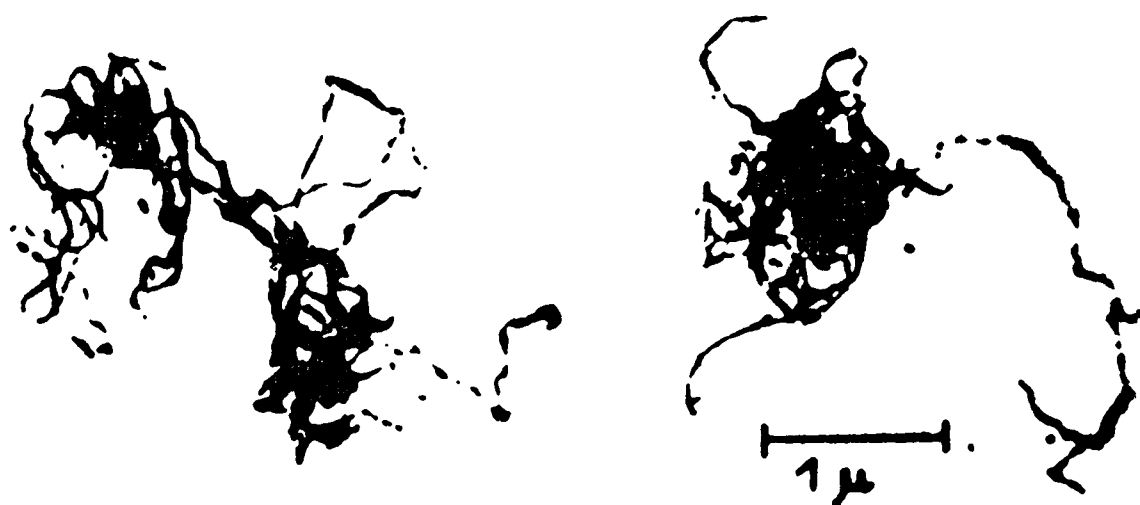


Рис. 13. Электронная микрофотография проявленных микрокристаллов AgBr

галогенида серебра до частиц металлического серебра. Этот процесс называется х и м и ч е с к и м п р о я в л е н и е м.

Химическое проявление — основной вид проявления в современной фотографической практике. Проявляющий раствор содержит проявляющее вещество, сульфит натрия, щелочь и противовуалирующее вещество.

Проявленное изображение, как правило, состоит из клубков серебряных нитей (рис. 13).

Форма проявленных зерен зависит от состава проявляющего раствора и природы исходных микрокристаллов галогенида серебра фотографической эмульсии. Например, при проявлении микрокристаллов бромистого серебра в гидрохиноновом проявителе, содержащем 2,5 г сульфита натрия, получаются серебряные зерна, по форме похожие на исходные микрокристаллы. Увеличение концентрации сульфита натрия до 75 г заметно изменяет форму проявленного серебряного зерна. Проявление в энер-

гичных проявителях сопровождается сильным искажением первоначальной формы микрокристалла. Структура изображения получается более грубой, нежели при проявлении в медленноработающих проявителях.

Существует другой тип проявления, при котором серебро для построения видимого изображения берется из проявляющего раствора. Такой тип проявления называют **физическим проявлением**. В чистом виде физическое проявление следует после фиксирования и промывки. При фиксировании растворяется только галогенид серебра. После тщательной промывки следует проявление.

Оставшиеся после фиксирования серебряные центры скрытого изображения являются центрами восстановления ионов серебра, поставляемых проявляющим раствором.

При физическом проявлении нельзя применять кислые фиксирующие растворы, так как они растворяют центры скрытого изображения, состоящие из металлического серебра.

В состав физического проявителя входят: растворимая соль серебра, проявляющее вещество и некоторые другие вещества, поддерживающие необходимую концентрацию ионов серебра и водорода в растворе. Физические проявители готовят непосредственно перед употреблением. Сохранность их исчисляется в лучшем случае несколькими десятками минут, так как ионы серебра, входящие в состав проявителя, восстанавливаются проявляющим веществом, из-за чего раствор портится. Посуда должна быть стеклянной.

Проявленное изображение мелкозернисто. Оно состоит из компактных, почти сферических по форме частиц серебра в отличие от нитевидных клубков изображения, получаемого при химическом проявлении. Размеры проявленных зерен не зависят от исходных размеров микрокристаллов галогенида серебра.

В данном случае имеется в виду микроструктура изображения, наблюдаемая через микроскоп с большим увеличением, которая не оказывает существенного влияния на макрозернистость.

Несмотря на указанное преимущество физического проявления в отношении мелкозернистости изображения, оно обладает рядом существенных недостатков: 1) проявление протекает медленно; 2) получаются малые значения максимальной оптической плотности и низкие значе-

ния коэффициента контрастности проявленного изображения; 3) в меньшей степени возможно регулирование величины контраста; 4) обработка требует большей тщательности и большего опыта в работе; 5) светочувствительность также очень заметно снижается.

В настоящее время физические проявители в любительской практике применения не находят. В научных же исследованиях, а также при обработке специальных фотоматериалов физические проявители применяются.

Изображение, получаемое при химическом проявлении, имеет бóльшие оптические плотности, а соответственно и бóльший контраст, чем при физическом проявлении.

На практике в любом процессе проявления химическое и физическое проявление идут одновременно. От того, какой из этих процессов преобладает, зависят свойства изображения и фотоматериала (светочувствительность, фотографическая широта, вуаль, контраст, максимальная оптическая плотность, зернистость и т. д.).

В обычных проявителях изображение строится как за счет химического проявления — восстановление экспонированного галогенида серебра, так и за счет физического проявления — восстановление ионов серебра, доставляемых из раствора. Доля физического проявления растет с увеличением концентрации растворителей галогенида серебра в проявителе, таких, как роданиды, сульфит натрия в больших концентрациях и др., которые растворяют соли серебра, входящие в состав фотографической эмульсии.

С увеличением доли физического проявления уменьшаются зернистость изображения, светочувствительность, контраст, максимальная оптическая плотность и увеличиваются фотографическая широта и вуаль.

§ 20. Кинетика проявления

Под к и н е т и к о й п р о я в л е н и я следует понимать закономерности процесса проявления при различных условиях обработки, но при постоянных условиях экспонирования.

С к о р о с т ь п р о я в л е н и я определяется двумя взаимосвязанными элементарными процессами: с к о р о с т ь ю х и м и ч е с к о й р е а к ц и и избира-тельного восстановления галогенида серебра и с к о -

р о с т ь ю д и ф ф у з и и составных частей проявляющего раствора в фотографическую эмульсию, а также скоростью отвода продуктов реакции восстановления, тормозящих проявление, при обратной диффузии их из слоя.

Как известно, скорость всякого сложного процесса определяется скоростью наиболее медленно протекающего процесса.

В фотографической практике имеет место промежуточный случай, когда скорости химической реакции и диффузии соизмеримы. Соответственно скорость всего процесса проявления в той или иной пропорции определяется обеими реакциями.

Если скорость химической реакции превышает скорость диффузии, то процесс проявления будет определяться только скоростью диффузии проявляющих веществ в фотографическую эмульсию. Поступающие в реакционный объем слоя вещества тотчас вступают в химическую реакцию, а продолжение процесса будет зависеть от поступления новых веществ в эмульсию из раствора, а также от скорости отвода продуктов реакции из слоя в раствор. Такая кинетика называется д и ф ф у з и о н н о й.

При диффузионной кинетике проявления факторы, ускоряющие химическую реакцию, существенно не влияют на скорость процесса. Поэтому расширяются допуски на величину рН раствора, на концентрации проявляющих веществ и бромидов, на температуру, поскольку скорость проявления определяется скоростью диффузии веществ активного начала. Для увеличения скорости диффузии прибегают к интенсификации путем перемешивания раствора.

В толстослойных эмульсиях преобладает диффузионная кинетика проявления, потому что время диффузии веществ до нижних участков слоя больше, чем скорость самой химической реакции.

Наоборот, если скорость химической реакции меньше скорости диффузии, то проявление будет идти со скоростью, определяющейся течением химической реакции. Как бы ни была велика скорость диффузии, избыток проявляющих веществ в слое не ускоряет химическую реакцию, так как они не успевают прореагировать. Такая кинетика проявления называется х и м и ч е с к о й.

Если скорости диффузии и химической реакции близки, то кинетика проявления является с м е ш а н н о й.

Кинетикой можно управлять, т. е. смещать ее в том или другом направлении.

Например, разрушая пограничный слой раствора у эмульсии интенсивным перемешиванием и тем самым способствуя лучшей диффузии проявителя в слой, мы смещаем кинетику в сторону химической.

Разрушение пограничного слоя более эффективно действует на фотоматериалах с тонким эмульсионным слоем, чем с толстым. Например, особоглянцевые фотобумаги имеют защитный желатиновый слой, в котором нет галогенида серебра. Для того чтобы началось проявление нижнего светочувствительного слоя, проявляющим веществам надо пройти этот слой. Если одновременно опустить в проявляющий раствор два экспонированных листа фотобумаги (один с защитным желатиновым слоем, а другой без него), то можно заметить, что перемешивание раствора плоской широкой кистью вызовет большее увеличение скорости проявления фотобумаги без защитного желатинового слоя. При этом подразумевается, что все остальные технические и экспозиционные параметры сравниваемых фотобумаг одинаковы.

Кинетика проявления зависит также от величины экспозиции данного участка слоя. Например, проявление сильно экспонированного участка идет по кинетике, близкой к диффузионной, потому что продиффундировавшего проявителя оказывается недостаточно для полного проявления засвеченного галогенида серебра, а накопившиеся продукты реакции должны продиффундировать обратно. Проявление слабо экспонированных участков изображения идет по кинетике, близкой к химической. Для полного проявления засвеченного галогенида серебра оказывается достаточно раствора, проникшего в слой.

Местное уменьшение скорости проявления приводит к выравнивающему проявлению, линиям Маки, эффекту Костинского и др. Местное увеличение скорости проявления приводит к эффекту Эбергарда, и н ф е к ц и о н н о м у п р о я в л е н и ю и др. (см. § 29).

По существу, это эффект влияния смежных мест, связанный с местным изменением концентраций проявителя и продуктов реакции при взаимной диффузии их в соседние участки. Во время процесса проявления раствор в слабо экспонированном участке истощается меньше, чем в сильно экспонированном. Диффундируя в соседнюю область с большей экспозицией, проявитель ускоряет в ней

процесс проявления и увеличивает оптическую плотность изображения в пограничном участке. Продукты же реакции из сильно экспонированного участка диффундируют в обратном направлении в слабо экспонированный участок и замедляют в последнем процесс проявления, в результате чего оптическая плотность у его границы будет меньше, чем в других местах. Таким образом, вокруг контуров участков большой плотности возникает с в е т л а я к а й м а (линии Маки), а вокруг контуров участков малой плотности возникает т е м н а я к а й м а (эффект Эбергарда). Совокупность этих двух эффектов называют к р а е в ы м э ф ф е к т о м.

Эффект Костинского заключается в увеличении промежутка между двумя соседними малыми изображениями, которое вызывается смещением геометрических центров этих изображений за счет их асимметрического роста из-за влияния смежных мест.

Таким образом, при кинетике, близкой к диффузионной, возможны дефекты проявления, которые можно уменьшить разрушением пограничного слоя посредством перемешивания проявителя, введением смачивающих веществ.

В случае смещения кинетики в сторону химической дефекты проявления уменьшаются, но возрастают требования к постоянству таких параметров раствора, как рН, температура, концентрация проявляющих веществ, бромидов и др., поскольку скорость проявления зависит от них в большей степени.

Вот почему для получения хороших результатов при обработке обрабатываемых фотоматериалов, и особенно цветных, требуется соблюдение жестких допусков на величину рН проявляющих растворов, их температуру, на концентрации проявляющих веществ и бромидов, а также на интенсивность перемешивания.

Смещать кинетику проявления в сторону химической рекомендуется, если фотографический процесс используется в измерительных целях при оценке яркости или освещенности, в спектроскопии и т. п. Этим достигается пропорциональность между количеством освещения и плотностью проявленного изображения, уменьшаются дефекты проявления.

Для этого выбирают проявители с высокой буферной емкостью по всем компонентам. Предпочтительными являются фенидон-гидрохиноновые комбинации, по-

сколько они малочувствительны к накапливающимся бромидам и могут работать в слабощелочной среде, в которой эмульсионный слой набухает меньше. Перемешивание раствора должно быть интенсивным, а температура раствора — поддерживаться постоянной. Предпочтение отдается тонкослойным и высокодисперсным фотоматериалам. Для предупреждения растворяющего действия сульфита натрия на галогенид серебра концентрация его в растворе не должна быть высокой. Но для обеспечения связывания окисленной формы проявляющего вещества концентрация сульфита натрия не должна быть низкой.

Правильное распознавание характера кинетики проявления очень важно для выбора оптимального режима обработки фотоматериалов.

§ 21. Проявляющий раствор

Химическая сущность проявления очень сложна. Проявитель избирательно восстанавливает (проявляет) те микрокристаллы галогенида серебра, которые несут центры скрытого изображения, возникшие в результате действия света. Проявленное изображение состоит из чистого металлического серебра в случае черно-белого процесса.

Обычные проявители представляют собой растворы, содержащие одно или два проявляющих вещества, а также сохраняющие, ускоряющие и противовуалирующие вещества. Свойства проявителя зависят от его состава, концентрации веществ, температуры раствора, времени и условий хранения проявителя перед его употреблением. Конечные результаты зависят и от условий обработки: способа и продолжительности проявления, перемешивания и условий экспонирования.

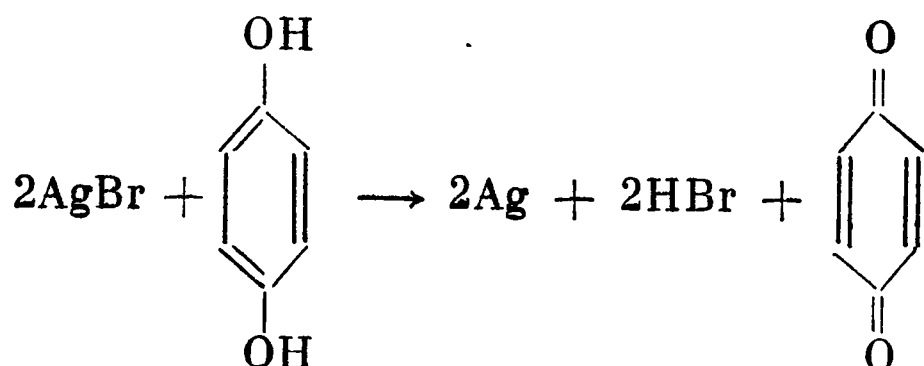
Проявляющий раствор является сложной системой. Концентрация того или иного вещества в нем предопределяет направление реакции. Химические реакции в растворе идут все время, начиная с момента приготовления проявителя. В процессе участвуют все составные части реакционного объема, вплоть до желатины и воды.

В целях упрощения мы рассмотрим химические реакции в определенной последовательности, удобной для выявления роли составных частей раствора. Отметим только, что это основное направление хода процесса. В действи-

тельности же в системе идет много параллельных реакций, которые также оказывают существенное влияние на конечный результат.

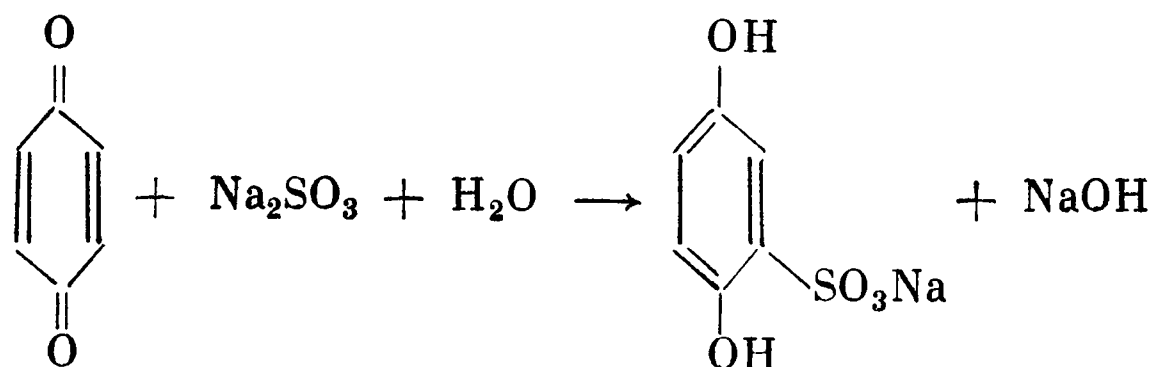
Активным началом в проявителе является проявляющее вещество, которое в процессе проявления окисляется.

На примере бромистого серебра и гидрохинона можно написать химическую реакцию:

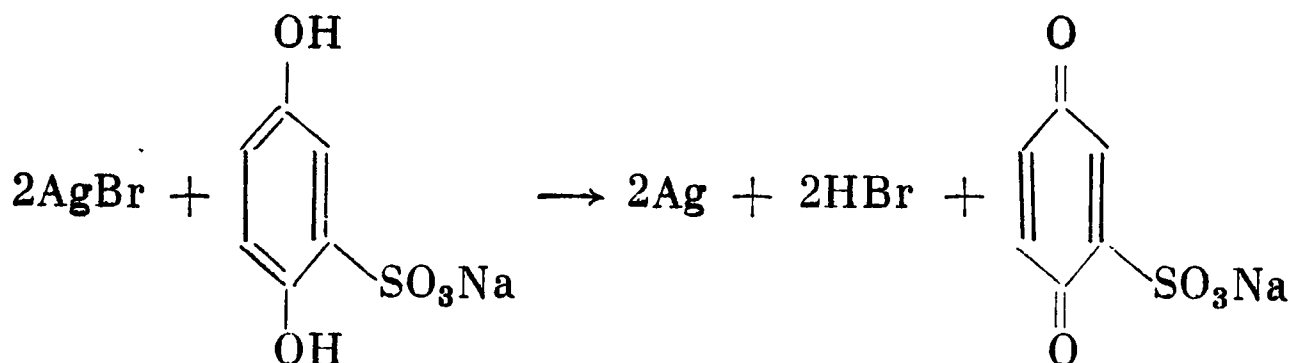


В результате реакции получаются металлическое серебро, кислота и окисленная форма проявляющего вещества.

Присутствующий в растворе сульфит натрия с участием воды восстанавливает окисленную форму проявляющего вещества до моносulfоната с образованием щелочи:



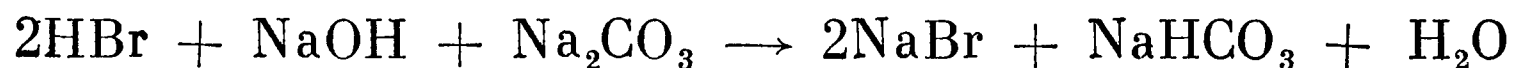
Моносulfонаты (в нашем примере моносulfогидрохинон) обладают проявляющей способностью, хотя и проявляют менее активно:



Далее окисленная форма моносulfоната опять восстанавливается сульфитом натрия до дисulfоната, который практически уже не обладает проявляющей способностью.

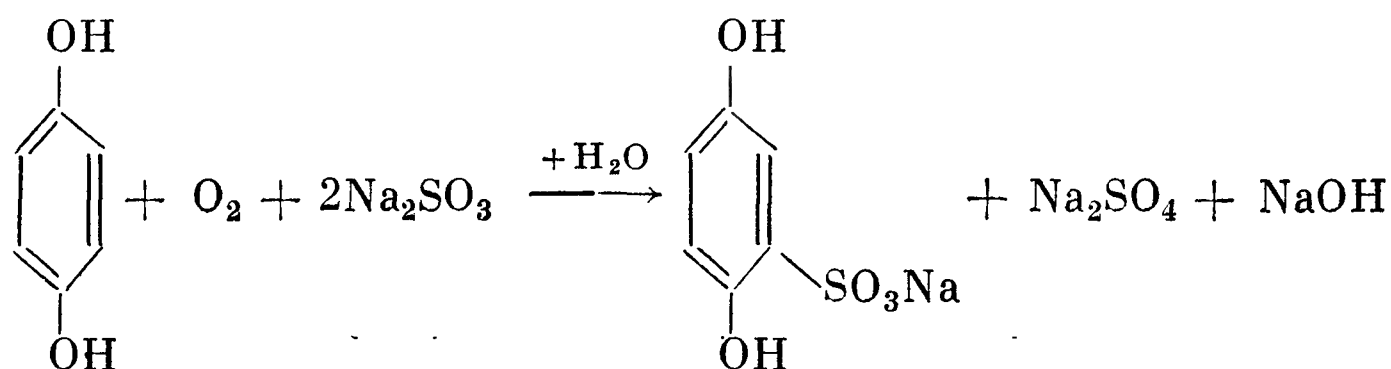
Образующаяся в результате реакции проявления кислота нейтрализуется имеющейся в растворе щелочью: одна половина кислоты нейтрализуется щелочью, полу-

ченной в результате восстановления окисленной формы проявляющего вещества, а другая половина кислоты нейтрализуется щелочью, входящей в состав проявителя:



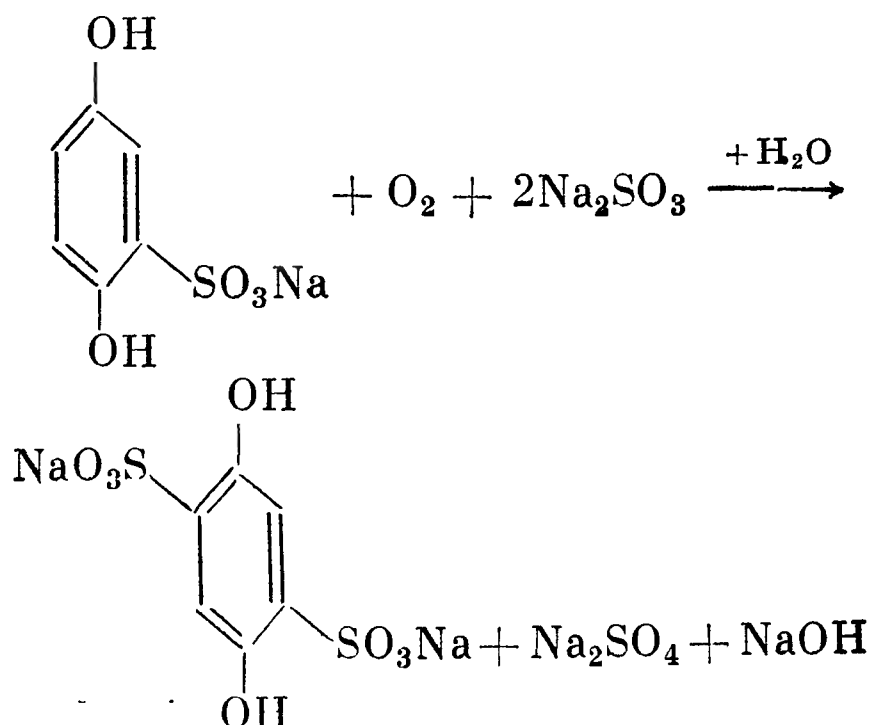
В результате реакции проявления в растворе накапливаются бромиды (соли бромистоводородной кислоты: NaBr , KBr), которые по мере накопления в дальнейшем начинают тормозить проявление.

Кроме основного процесса постоянно идет побочный процесс окисления проявляющего вещества кислородом воздуха с образованием сульфоната проявляющего вещества, сульфата натрия и щелочи:



Моносульфонат гидрохинона менее активен. Прежде всего это выражается в том, что он обладает меньшей вуалирующей способностью, чем гидрохинон. Поэтому не рекомендуется использовать свежеприготовленный проявитель. Кроме того, образующаяся щелочь в результате реакции окисления кислородом повышает активность проявителя за счет увеличения pH раствора.

Только после перехода большинства гидрохинона в моносульфонат начинается дальнейшее окисление моносульфоната в дисульфонат, который уже практически не обладает проявляющей способностью:



В этом заключается основное отличие окисления проявляющего вещества бромистым серебром и кислородом. В первом случае образование моносulfоната и дисulfоната протекает одновременно, а во втором — последовательно. Это также является одной из причин того, что неиспользованные растворы сохраняются дольше, чем частично использованные.

Связывая окисленную форму проявляющего вещества, sulfит натрия препятствует возникновению бурого осадка, состоящего из продуктов полимеризации окисленных форм.

Большие концентрации sulfита натрия (100—125 г/л) повышают растворимость галогенида серебра, увеличивая тем самым долю физического проявления, способствуют мелкозернистости изображения. Увеличение концентрации sulfита натрия в метоловом проявителе без щелочи ухудшает контурную резкость изображения *. Но сохранность растворов с увеличением содержания sulfита улучшается.

Малые концентрации sulfита натрия (до 10 г/л) увеличивают зернистость изображения, улучшают контурную резкость изображения, но одновременно с этим резко сокращают сроки хранения растворов из-за повышенной их окисляемости. С уменьшением концентрации sulfита натрия цвет проявленного изображения смещается в сторону с коричневым оттенком, что благоприятно сказывается при печатании на несенсибилизированные фотоматериалы.

Если не принимать во внимание крайних значений концентрации sulfита натрия в проявителе, а также специальных проявителей (инфекционных, дубящих, цветных), то в большинстве случаев концентрация sulfита натрия является мало значащим фактором скорости и качества проявления.

В нормальных проявляющих растворах sulfит натрия используется в концентрациях 20—60 г/л.

Щелочь и проявляющие вещества можно рассматривать только вместе, потому что они определяют главные свойства проявляющих растворов.

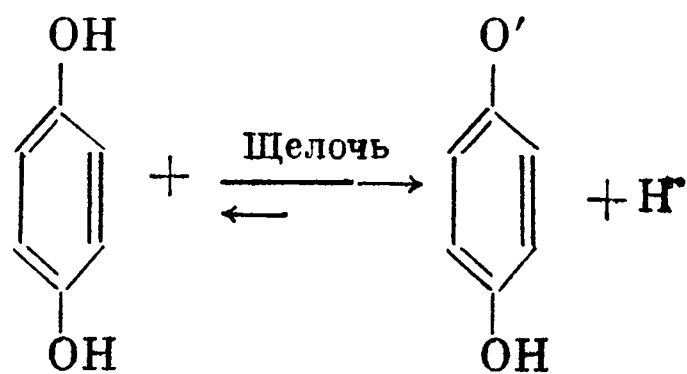
* К о н т у р н а я р е з к о с т ь — контраст между деталями изображения, имеющими различные оптические плотности. С увеличением контраста возрастает физиологическое ощущение контурной резкости.

Прямое назначение щелочи в проявителе сводится к поддержанию определенного значения рН раствора, потому что активность проявляющего вещества зависит прежде всего от щелочности раствора. Чем выше щелочность раствора (больше значение рН), тем активнее проявитель с органическими проявляющими веществами (см. рис. 12 на стр. 69).

Различные проявляющие вещества могут работать в разнообразных пределах рН раствора, от кислой среды до сильнощелочной. Действие проявителя не зависит от химической природы входящей в него щелочи, если рН проявляющего раствора в течение всего времени проявления остается неизменным, а сам эмульсионный слой не оказывает заметного торможения на проникающие в него катионы, например Na^+ , K^+ и др. Каждое проявляющее вещество может работать в определенном интервале рН раствора и имеет характерную для него чувствительность к изменению рН среды. Чем круче кривая зависимости (см. рис. 12), тем чувствительнее проявляющее вещество к изменению щелочности.

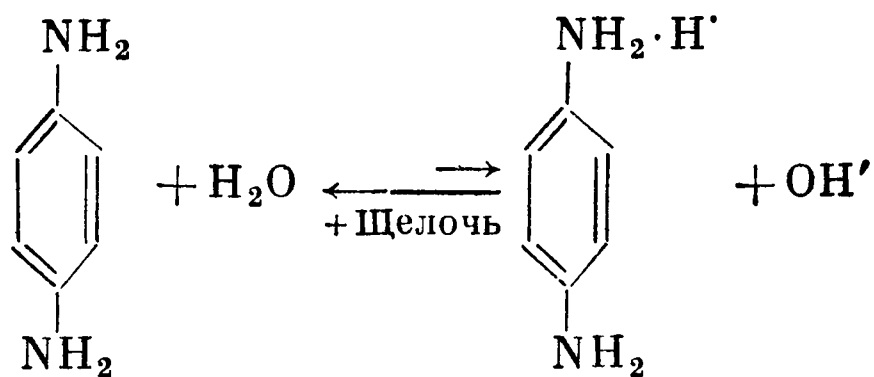
Органические проявляющие вещества являются либо слабыми кислотами, либо слабыми основаниями, либо могут быть амфотерными электролитами. Они диссоциируют в водных растворах с образованием избытка соответствующих ионов.

Гидрохинон (слабая кислота) диссоциирует с образованием иона водорода и аниона, способного отдать свой электрон при восстановлении галогенида серебра:



В щелочной среде диссоциация идет дальше с отщеплением второго иона водорода, причем с увеличением щелочности проявляющего раствора диссоциация идет в большей степени.

Парафенилендиамин (слабое основание) при растворении в воде диссоциирует как щелочь с образованием гидроксила и катиона:



Добавление щелочи к раствору смещает равновесие влево с образованием большего числа недиссоциированных молекул, которые могут легче отдать электрон для восстановления галогенида серебра.

Положительно заряженный ион проявляющего вещества практически не обладает проявляющей способностью, потому что отнять от положительно заряженного иона еще один электрон труднее, чем от нейтральной молекулы.

Амфотерные проявляющие вещества в щелочной среде также активнее, чем в кислой.

Таким образом, прибавление щелочи к раствору приводит к увеличению концентрации активной формы проявляющих веществ, способных восстанавливать галогенид серебра, а скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

Так как активным началом щелочной среды являются гидроксильные ионы, то совершенно безразлично вещество, поставляющее гидроксильные ионы для создания определенного значения рН раствора при условии неизменности рН в реакционном объеме.

Кроме поддержания определенного значения рН раствора и нейтрализации кислоты, образующейся в результате проявления, щелочь также расходуется на оттитрование желатины эмульсионного слоя до рН проявителя, а также на нейтрализацию кислоты, входящей в состав некоторых проявляющих веществ (сернокислые или солянокислые соли соответствующих оснований).

В качестве щелочей для приготовления проявляющих растворов используются: едкие щелочи (KOH, NaOH), фосфорнокислый натрий трехзамещенный (Na₃PO₄), углекислые щелочи (K₂CO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃), бораты (бура Na₂B₄O₇, метаборат натрия Na₂B₂O₄).

Для каждой щелочи существует некоторая предельная величина рН, которая не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации щелочи. Это обусловлено тем, что степень диссоциации электролита уменьшается с уве-

личением его концентрации. Поэтому для каждой щелочи имеется оптимальная концентрация ее, которая обуславливает максимальную скорость проявления. Например, 4% для соды или 5% для поташа.

В забуференных и высокоактивных проявителях применяют высокие концентрации щелочи.

В незабуференных (выравнивающих) проявителях используют малые концентрации щелочи или щелочь вообще не вводят. Малые концентрации едких щелочей дают проявители с явно выраженными выравнивающими свойствами.

Содержание едких щелочей в проявителях может колебаться от нескольких граммов до 20—30 г/л раствора.

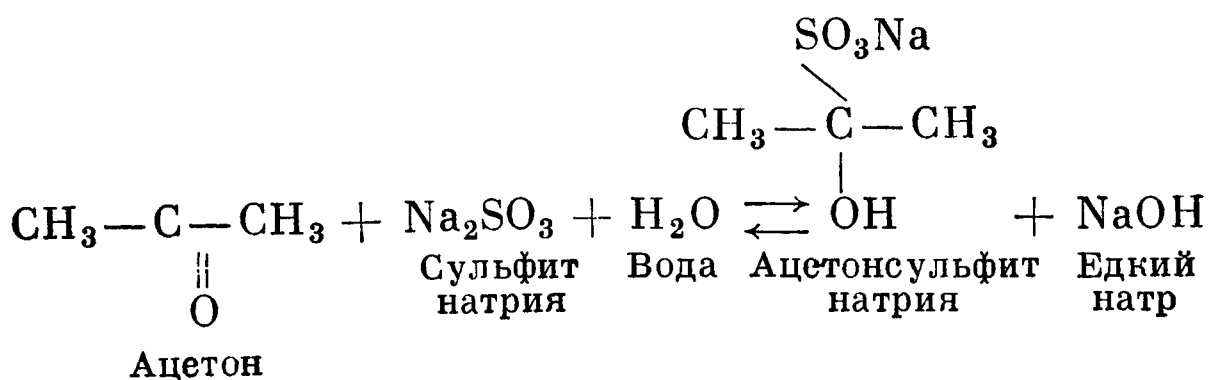
Высокие концентрации едких щелочей применяются наряду с высокими концентрациями проявляющих веществ в скоростных энергичных проявителях, где необходимы большие концентрации активных групп проявляющих веществ, получаемых с помощью высоких значений рН раствора. Высокие концентрации щелочи нужны для получения хорошо забуференных растворов.

Содержание соды или поташа в проявителях может колебаться от нескольких граммов до 40—50 г/л. Большие количества этих веществ вводят в целях повышения кислотно-основной буферности раствора, где при обработке фотоматериалов требуется постоянство рН раствора, а также с целью уменьшения набухаемости эмульсионного слоя.

Например, набухаемость эмульсионного слоя в 15%-ном растворе соды или 10%-ном растворе поташа приблизительно в 5 раз меньше, чем в 5%-ном растворе соды.

Бораты применяются в медленноработающих негативных проявителях в концентрациях, равных нескольким граммам на 1 л раствора.

В некоторых проявителях вместо щелочи берется формальдегид или ацетон. Эти вещества не обладают щелочными свойствами, но реагируют с сульфитом, образуя при этом сульфитное соединение с выделением едкой щелочи:



В таких проявителях концентрация сульфита натрия поддерживается на очень низком уровне, кислотно-основная буферность высокая. Эти проявители обычно используются для получения высокого контраста за счет так называемого **и н ф е к ц и о н н о г о п р о я в л е н и я**, когда наряду с экспонированным галогенидом серебра проявляются соседние не экспонированные кристаллы семихинона. Семихинон не обладает способностью избирательного проявления. Инфекционное проявление наблюдается в проявляющих растворах, не содержащих сульфит или содержащих в очень малых количествах (приблизительно не более 1 %).

Вероятно, за счет именно инфекционного проявления получают грубозернистые изображения, используемые для художественных эффектов.

Свойства проявителя также зависят от проявляющего вещества, находящегося в растворе. Очень часто в проявителях используются два проявляющих вещества для придания ему новых качеств.

Например, метол в сочетании с гидрохиноном дает более энергичный проявитель. Причем скорость проявления, достигаемая при проявлении в смеси двух веществ, больше суммы скоростей проявления, получаемых при использовании этих веществ порознь. Это свойство называют **с у п е р а д д и т и в н о с т ь ю**.

Благодаря высокой супераддитивности действия фенидона в сочетании с гидрохиноном возможно получение активных проявителей при значительно более низких значениях pH, чем в случае метол-гидрохиноновых проявителей, что способствует лучшей сохраняемости и увеличению срока службы растворов. Фенидон обладает также высокой супераддитивностью с моносulfонатом гидрохинона, что немаловажно для поддержания постоянства свойств проявителя.

Чем меньше избирательность проявляющего вещества, тем больше его вуалирующая способность. Вуалирующая способность растет с повышением щелочности проявляющего раствора и температуры.

В у а л ь — проявленный неэкспонированный галогенид серебра. Вуаль снижает контраст изображения, и она особенно нетерпима в позитивных изображениях.

Для подавления вуали используют неорганические (имеющие ионы брома, йода) и органические соединения (бензотриазол, 6-нитробензимидазол нитрат и др.).

Действие противовуалирующих веществ состоит в том, что они образуют труднорастворимые соли серебра, понижая тем самым концентрацию ионов серебра, способных проявиться. Например, добавление к раствору бромидов (ионов брома) в виде KBr уменьшает концентрацию ионов серебра, смещая равновесие влево:



потому что произведение концентраций ионов серебра $[Ag^+]$ и ионов брома $[Br^-]$ — величина постоянная:

$$[Ag^+][Br^-] = \text{const} = 6,3 \cdot 10^{-13}.$$

Увеличение одного из сомножителей приводит к уменьшению другого при сохранении их произведения постоянным. Эта постоянная величина, своя для каждого труднорастворимого соединения, называется **п р о и з в е д е н и е м р а с т в о р и м о с т и**.

Действие бромида неодинаково для различных растворов и проявляющих веществ.

Известно, что по мере накопления бромидов в проявителе снижается скорость проявления при всех прочих равных условиях (температура, pH раствора и др.). Различные проявляющие вещества по-разному реагируют на накапливающиеся бромиды, т. е. они имеют различную сопротивляемость бромиду. Чем больше сопротивляемость бромиду, тем менее чувствительно проявляющее вещество к накапливающимся бромидам. В порядке увеличения сопротивляемости бромидам некоторые проявляющие вещества можно расположить в следующей очередности: парафенилендиамин — гидрохинон — глицин — парааминофенол — пирогаллол — метол — амидол без щелочи — амидол со щелочью. Отсюда можно сделать вывод, что проявитель с амидолом или метолом может, не вызывая заметного замедления проявления, принять большее количество бромидов, чем проявитель с гидрохиноном или парафенилендиамином.

Замедляющее действие бромида сказывается главным образом в начальной стадии проявления и в большей степени на участках не экспонированных или получивших малые экспозиции. По мере увеличения концентрации бромида его действие распространяется на участки с большими экспозициями.

Таким образом, ионы брома начинают тормозить проявление скрытого изображения. Отсюда вытекает, что

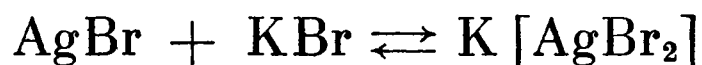
переэкспонированные фотоматериалы можно проявлять в обычных проявителях, но с обязательным увеличением концентрации бромистого калия. Еще эффективнее действуют добавки йодистого калия в концентрациях до 1 г/л.

Значит, малые концентрации бромида применяются для подавления вуали, а большие — для снижения светочувствительности фотоматериала.

Однако нельзя принимать большие концентрации противовуалирующих веществ в быстрых проявителях за добавки для снижения светочувствительности. Проявители с высоким значением рН и большей концентрацией проявляющих веществ склонны к большему вуалированию. Повышение температуры раствора также способствует вуалированию. Причем с увеличением температуры проявителя скорость роста вуали увеличивается быстрее скорости роста изображения. Длительное проявление всегда дает бóльшую вуаль, чем при коротком времени проявления.

Перечисленные факторы вуалеобразования и определяют концентрацию противовуалирующего вещества в растворе. Пределом увеличения концентрации бромида в проявителе служит дихроическая вуаль (двухцветная).

Д и х р о и ч е с к а я в у а л ь состоит из частиц серебра более мелких, чем частицы, составляющие изображение. Вуаль имеет красно-бурый цвет при рассматривании напросвет и опалесцирует в отраженном свете, имея голубовато-зеленый цвет с металлическим оттенком. Дихроическая вуаль образуется на поверхности эмульсионного слоя в проявляющем и фиксирующем растворах, содержащих в своем составе растворенные соли серебра. Обычно это наблюдается в проявителях с большим содержанием растворителей галогенида серебра. Например, бромистый калий в концентрации свыше 10 г/л образует с бромидом серебра хорошо растворимые комплексы:



Комплексная соль $\text{K} [\text{AgBr}_2]$ диссоциирует, давая в конце концов ион серебра, который восстанавливается проявляющим веществом до металлического.

Применение органических противовуалирующих веществ, а также добавление йодистого калия снижают возможность возникновения дихроической вуали за счет образования труднорастворимых соединений серебра.

Тормозящее действие противовуалирующих веществ объясняют также адсорбцией * их на поверхности кристаллов галогенида серебра.

Добавление органических противовуалирующих веществ действует очень эффективно, особенно в тех случаях, когда бромистый калий не справляется со своей задачей.

Бензотриазол эффективен только в щелочных проявителях. Он энергично подавляет вуаль, повышает контраст проявляемого изображения в большей степени, чем бромистый калий. Обычно его используют в малых концентрациях — от 0,05 до 0,5 г/л.

Проявители с бензотриазолом позволяют проявлять фотоматериалы с давно прошедшим гарантийным сроком хранения (десятки лет). Необходимая концентрация определяется эмпирически (по пробам). Необходимо только учитывать, что время проявления увеличивается, а светочувствительность уменьшается. Для проявления старых фотобумаг это не имеет решающего значения.

Противовуалирующие вещества 6-нитробензимидазолнитрат и 5-нитробензимидазолнитрат обладают той особенностью, что они, подавляя вуаль, не оказывают заметного действия на снижение светочувствительности и изменение контраста при использовании их в малых концентрациях.

Необходимо также иметь в виду, что по мере накопления бромидов в проявляющем растворе светочувствительность фотоматериала уменьшается, несмотря на то, что время проявления увеличивалось. Увеличение времени проявления обычно рекомендуется для поддержания постоянным контраста обрабатываемого фотоматериала. Если фотоматериал проявляется еще дольше, то наблюдается рост светочувствительности, контраста и зернистости.

§ 22. Особые добавки в проявителях и их роль

Ранее были рассмотрены основные составные части проявляющего раствора, которые в большинстве случаев обеспечивают получение доброкачественного изображения. Но кроме основных компонентов проявителя в нем могут

* А д с о р б ц и я — поглощение какого-либо вещества из раствора поверхностным слоем другого вещества.

находиться также различные специальные добавки, которые существенно изменяют свойства проявителя, придавая ему новые качества.

Например, с помощью специальных добавок готовят проявитель для обработки фотоматериалов при высокой температуре или, наоборот, при пониженной и даже при минусовой. Можно составить проявляющий раствор, который не будет требовать последующего фиксирования, или приготовить проявитель для получения грубозернистых изображений и т. д.

Большое распространение находит добавление растворителей галогенида серебра, таких, как тиосульфат натрия, роданиды и др. В небольших количествах (от десятых долей до нескольких граммов на 1 л раствора) их добавляют в негативные проявители для уменьшения зернистости получаемого изображения, а также для более полного проявления внутренних центров скрытого изображения в микрокристалле галогенида серебра за счет обнажения внутренних центров при растворении окружающей его твердой фазы кристалла.

Добавление тиосульфата натрия в больших количествах (до 100 г/л) дает проявляюще-фиксирующий раствор.

Тиобарбитуровая кислота в концентрации до 2 г/л значительно снижает светочувствительность фотоматериала, особенно в гидрохиноновых проявителях, но обладает хорошим противовуалирующим действием. В больших концентрациях используется в проявляюще-фиксирующих растворах как органический растворитель галогенида серебра, образующий устойчивые комплексные ионы серебра по сравнению с тиосульфатом натрия.

Сильным противовуалирующим действием обладают добавки йодистых солей щелочных металлов (KJ, NaJ). Они препятствуют образованию дихроической вуали и вуали старения. Применяются в концентрациях от тысячных долей грамма до 1 г/л.

Для проявления при повышенной температуре с целью уменьшения набухаемости и повышения термостойкости желатинового слоя добавляют сульфат натрия (Na_2SO_4) в концентрациях 50—200 г/л. Кроме того, сульфат натрия (одновременно) обладает также противовуалирующим действием. Продолжительность проявления в большинстве случаев не меняется.

Чтобы повысить активность проявителя для обработки фотоматериалов при температуре 0°C, в проявитель Чибби-

сова рекомендуется добавить 20 г/л едкого натра (в виде раствора), при температуре 10°C — 8 г/л.

Смачиватели (поверхностно-активные вещества) добавляют к быстрым, энергично работающим проявителям в целях повышения равномерности действия проявляющего раствора.

Молочная кислота вдвое увеличивает срок службы амидолового, пирогаллолового, глицинового и метол-гидрохинонового проявителей.

Гидроксиламин добавляют в проявитель с малым содержанием сульфита натрия в целях предохранения проявляющего вещества от окисления кислородом воздуха.

Водоумягчающие средства добавляют для связывания в недиссоциированные соединения вредных ионов кальция, магния и меди.

Ацетон или параформальдегид добавляют для поддержания концентрации сульфита натрия на низком уровне, около 1%.

§ 23. Классификация проявителей

Большинство проявляющих растворов прежде всего характеризуется скоростью проявления, или активностью. С к о р о с т ь п р о я в л е н и я — это скорость прироста оптической плотности за единицу времени.

Но оптическая плотность изображения не может расти бесконечно. Существует такая максимальная оптическая плотность почернения ($D_{\text{макс}}$), которая не будет увеличиваться при дальнейшем проявлении.

Соответственно существует и максимальный контраст, до которого может быть проявлен данный фотоматериал большинством проявляющих растворов. Сказанное не относится к особым проявляющим растворам, например к проявителям с добавками для растворения галогенида серебра, к сверхскоростным, физическим проявителям и т. п.

Таким образом, широко употребляемые проявляющие растворы можно классифицировать по скорости проявления или по активности.

На рис. 14 показаны кривые кинетики проявления одного и того же фотоматериала в проявляющих растворах с различной скоростью проявления при всех прочих равных условиях. Активность проявителей уменьшается слева направо. Различие в максимальном коэффициенте конт-

растности редко превышает 10—15%. Падение коэффициента контрастности при увеличении времени проявления после достижения максимального контраста объясняется ростом вуали.

Максимальный коэффициент контрастности, до которого может быть проявлен фотоматериал, является мерой однородности микрокристаллов галогенида серебра по светочувствительности. Состав проявителя не может сильно влиять на распределение микрокристаллов по светочувст-

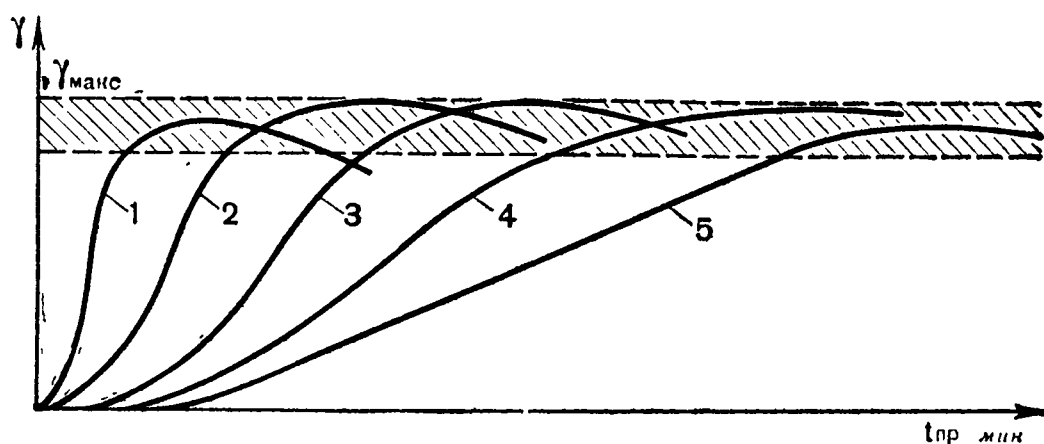


Рис. 14. Кривые кинетики проявления одного и того же фотоматериала в проявителях, сильно различающихся по своей активности: 1 — быстроработающих, 2, 3 — нормальных и 4, 5 — медленноработающих

вительности. Поэтому встречающуюся иногда классификацию проявляющих растворов по контрастности нельзя считать правильной.

Варьируя продолжительность проявления, можно в различных проявителях получить практически одно и то же значение коэффициента контрастности. При предельном для каждого проявляющего раствора времени проявления получают почти одинаковые значения максимальных коэффициентов контрастности. Следовательно, сравнивать проявители целесообразно по времени достижения у одного и того же фотоматериала принятого значения коэффициента контрастности.

Таким образом, классифицированные по скорости проявители можно охарактеризовать как быстроработающие, нормальные и медленноработающие.

§ 24. Быстроработающие проявители

Быстроработающие проявители, как правило, состоят из активных проявляющих веществ в концентрации до нескольких десятков граммов. В каче-

стве ускоряющего средства использована едкая щелочь. Концентрация сульфита натрия в проявителе нормальная и составляет в среднем 50 г/л.

Высокие концентрации противовуалирующих веществ также характерны для быстродействующих проявителей. Чтобы ускорить процесс, обработку фотоматериалов ведут при повышенных температурах: $40\div 60^\circ$ и более. Кроме того, в проявители добавляют поверхностно-активные вещества, дубители и другие добавки. Продолжительность проявления в быстроработающих проявляющих растворах составляет, в зависимости от типа фотоматериала и рецепта, от нескольких секунд до нескольких десятков секунд.

В быстроработающих проявителях фотоматериалы, как правило, обрабатывают до предельных значений коэффициента контрастности и светочувствительности. Снижение контрастности изображения возможно путем предварительной пропитки фотоматериала проявителем перед экспонированием.

В обычной практике быстроработающие проявители применения не имеют.

§ 25. Нормальные проявители

Н о р м а л ь н ы е, или у н и в е р с а л ь н ы е, п р о я в и т е л и в большинстве используются для обработки позитивных материалов на фотопленке или фотобумаге, а также фотопластинок, микрофильмов и других негативных фотоматериалов, проявляемых до больших значений коэффициента контрастности.

Концентрация проявляющих веществ в нормальных проявителях колеблется в пределах от 5 до 10 г/л. Причем в основном используются метол-гидрохиноновые комбинации. Концентрация сульфита натрия колеблется в пределах от 25 до 50 г/л. В качестве ускоряющего вещества применяются углекислые щелочи (сода или поташ) в концентрациях от 20 до 50 г/л. Противовуалирующим веществом обычно служит бромистый калий в концентрациях от 1 до 3 г/л.

Нормальные проявители используются при температуре $18\text{—}20^\circ\text{C}$. Продолжительность проявления колеблется в зависимости от типа фотоматериалов и рецепта — от 2 до 7 мин.

Рецептов нормальных проявителей очень много, и различия между ними не принципиальны.

В СССР широкую популярность получил проявитель № 1, известный под названием «проявитель Чибисова». Его модификации с несколько увеличенными концентрациями проявляющих веществ и бромистого калия применяют при проявлении кинопозитивных материалов и микрофильмов.

Проявитель № 1 (Чибисова)

Метол	1 г
Сульфит натрия безводный	26 г
Гидрохинон	5 г
Сода безводная	20 г
Бромистый калий	1 г
Вода	до 1 л

§ 26. Медленноработающие проявители

Медленноработающие проявители служат для обработки негативных фотоматериалов с полутоновым изображением: пейзаж, портрет и т. п.

Основные требования, предъявляемые к этим проявителям,— это получение максимальной светочувствительности при низких значениях коэффициента контрастности, мелкозернистости изображения и хорошей воспроизводимости результатов.

Всем перечисленным требованиям отвечают так называемые выравнивающие проявители, которые имеют малую кислотно-основную буферность, что в основном и определяет их свойства.

Проявитель быстро истощается в участках эмульсионного слоя, получивших большие экспозиции от ярких деталей объекта. Чтобы добиться достаточной оптической плотности изображения, увеличивают время проявления, которое необходимо для поступления свежих порций проявителя на смену истощенным. В то же самое время в участках слоя, получивших малые экспозиции от темных деталей, проявляющего раствора оказывается достаточно для проявления, а увеличение времени обработки приводит к более интенсивному проявлению этих участков.

В результате такой обработки уменьшается интервал почернений негативного изображения, улучшается проработка темных деталей объекта съемки и увеличивается светочувствительность негативного фотоматериала.

Дальнейшее повышение времени проявления приводит лишь к росту оптических плотностей в участках больших экспозиций, а следовательно, и к увеличению контраста. Кроме того, общий рост оптических плотностей усиливает зернистость изображения.

Таким образом, слишком длительное проявление сводит на нет выравнивающее проявление, так как достигается максимальный контраст изображения, который можно получить и в нормальном проявителе, но за меньшее время.

Э ф ф е к т в ы р а в н и в а ю щ е г о п р о я в л е н и я может быть достигнут различными способами: применением проявителей с малой кислотно-основной буферностью, сильным разбавлением проявителя, уменьшением концентрации проявляющих веществ, двухрастворным проявлением, прикаткой пропитанного проявителем при низкой температуре эмульсионного слоя к гладкой инертной поверхности, например к стеклу или к пленке, с последующим нагреванием слоя и др.

Выравнивающие проявители также называют мелкозернистыми. Практически это одно и то же. Совершенно однозначно можно сказать, что зернистость фотографического изображения в первую очередь зависит от типа эмульсии и от условий проявления, а также от величины экспозиции. Обстоятельные исследования подтвердили это положение.

Укажем лишь на несколько факторов, способствующих мелкозернистому проявлению.

1. Проявление до низких значений коэффициента контрастности, например, с помощью выравнивающих проявителей. Это предопределяет получение изображений, состоящих из малых оптических плотностей. А зернистость и плотность изображения находятся в прямой зависимости. Практика показывает, что оптимальный коэффициент контрастности составляет 0,6—0,8. Причем для объектов с большим интервалом яркостей, фотографируемых в солнечную погоду, рекомендуется $\gamma=0,6$, а для пасмурной погоды — $\gamma=0,8$.

2. Проявляющие растворы должны быть малоактивными, т. е. должны иметь низкую кислотно-основную буферность. Одновременно раствор должен содержать растворитель галогенида серебра. Первое достигается за счет малых концентраций щелочей, а последнее — за счет высокой концентрации сульфита натрия (примерно 100 г/л)

или за счет добавок более активных растворителей галогенида серебра, таких, как, например, роданид натрия или калия, тиосульфат натрия и др. (рабочие концентрации небольшие и не превышают нескольких граммов на 1 л раствора). Причем оптимальная концентрация активного растворителя находится эмпирически для каждого типа эмульсии в отдельности.

Следует также заметить, что особомелкозернистые проявители с активными растворителями галогенида серебра не дают увеличения светочувствительности, а даже наоборот — понижают ее. Заметного же эффекта снижения зернистости нет — всего около 40%, что эквивалентно переходу при увеличении на следующий формат фотобумаги, например переход с размера 13×18 на 18×24 см. Следовательно, предел линейного увеличения расширяется примерно в 1,4 раза. Если же принять во внимание, что светочувствительность при использовании особомелкозернистых проявителей снижается примерно в 3 раза, то, видимо, целесообразнее использовать фотоматериал меньшей светочувствительности и проявить его в выравнивающем проявителе, повышающем светочувствительность. В этом случае эффект достигается больший.

§ 27. Рациональная рецептура проявителей

В связи с тем что фотоматериал может иметь разнообразное назначение, нельзя обрабатывать все фотоматериалы (негативные, позитивные, репродукционные и т. п.) одним проявляющим раствором. Поэтому для каждого конкретного случая необходим свой проявитель, который обеспечивает оптимальный результат.

Например, основным требованием при проявлении негативного материала является получение высокой светочувствительности и мелкозернистости при небольшом коэффициенте контрастности.

Практика показывает, что при обработке одного и того же фотоматериала в различных проявителях до одинакового значения коэффициента контрастности получают различные значения светочувствительности.

Это очень важный классификационный признак проявителя, особенно для негативных фотоматериалов, где получение максимальной светочувствительности является одним из определяющих факторов.

Для позитивных фотоматериалов основным требованием является получение изображений с хорошей градацией светотеней при минимальной вуали без особых требований к светочувствительности.

Репродукционные штриховые фотоматериалы должны иметь максимальный контраст при минимальной вуали, т. е. иметь высокую оптическую плотность почернения в светах и прозрачные штрихи.

Репродукционные полутоновые негативные фотоматериалы должны иметь средний контраст при минимальной вуали, не иметь высоких оптических плотностей и прозрачных участков на изображении, чтобы достичь минимальных искажений при тоновоспроизведении оригинала.

В некоторых случаях специально добиваются получения грубозернистых и контрастных изображений для создания определенного художественного эффекта. Иногда бывает необходимо значительно снизить или повысить контраст изображения на обрабатываемом фотоматериале.

Самостоятельно составить требуемый проявитель, не прибегая к помощи рецептурного справочника, можно только после усвоения роли составных частей проявителя.

В то же время, зная роль составных частей раствора, без труда находят в справочнике наиболее подходящий рецепт проявителя среди великого множества их.

Рассмотрим некоторые рецепты и способы выравнивающего проявления негативных фотоматериалов.

Выравнивающие проявители можно разделить на три группы, которые принципиально различаются между собой как по концентрации составных частей, так и по использованию.

К первой группе относятся широко известные проявители с большим содержанием сульфита натрия и небольшими концентрациями слабых щелочей. Как правило, эти проявители практически не содержат бромидов. Концентрации проявляющих веществ нормальные. Низкая щелочность и высокая концентрация сульфита натрия предопределяют сравнительно медленное проявление. Отсутствие бромидов способствует полной проработке слабоэкспонированных участков. Низкие кислотно-основная и бромидная буферности сдерживают интенсивное проявление участков, получивших большие экспозиции.

Широко известен проявитель Д-76, состоящий из метола, гидрохинона, сульфита натрия и буры. Это типичный

выравнивающий проявитель первой группы. Раствор имеет $pH=8,4$.

Проявитель Д-76 вполне хорош только для одноразового употребления. При повторном применении он заметно изменяет свои свойства по мере накопления бромидов: требуется значительное увеличение времени обработки для достижения той же степени проявленности (контраста), а кроме того, заметно снижается светочувствительность фотоматериала. Проявитель очень чувствителен к накапливающимся бромидам и потому неэкономичен.

Вместо проявителя Д-76 лучше использовать его модификацию с фенидоном, гидрохиноном и глицином. Например, хорошими фотографическими свойствами обладает проявитель FX-11:

Сульфит натрия безводный	125 г
Гидрохинон	5 г
Глицин	1,5 г
Бура	2,5 г
Фенидон	0,25 г
Бромистый калий	0,5 г
Вода	до 1 л

Время проявления при температуре $20^{\circ}C$ 10—15 мин. Для тонкослойных фотоматериалов оно может быть несколько меньшим, для толстослойных — несколько большим.

Допускается разбавление проявителя водой (1+1) с соответствующим увеличением продолжительности проявления. При разбавлении проявляющего раствора его выравнивающие свойства усиливаются, контурная резкость повышается.

Выравнивающий проявитель М. Щедрина отличается низкими концентрациями проявляющих веществ. Характерная особенность проявителя — прямолинейный начальный участок характеристической кривой, что важно при съемке в неблагоприятных световых условиях, где всегда желательно повысить проработку деталей в тенях.

Проявитель М. Щедрина для бачкового проявления имеет следующий состав:

Сульфит натрия безводный	100 г
Гидрохинон	0,5 г
Бура	2 г
Фенидон	0,1 г
Бромистый калий	0,5 г
Вода	до 1 л

Время проявления при температуре $20^{\circ}C$ 12—20 мин.

Более энергичный выравнивающий проявитель (типа «Микрофен» фирмы «Ильфорд») отличается своей малой чувствительностью к накапливающимся бромидам. В сравнении с проявителем Д-76 он практически не требует увеличения времени проявления при обработке следующей партии фотопленки с полным сохранением светочувствительности фотоматериала:

Сульфит натрия безводный	100 г
Гидрохинон	5 г
Бура	3 г
Борная кислота	3,5 г
Фенидон	0,2 г
Бромистый калий	1 г
Вода	до 1 л

Время проявления при температуре 20°C 7—10 мин. Допускается использование разбавленного водой раствора (1+1) с целью снижения активности. Продолжительность проявления следует несколько увеличить. В каждом случае необходимо сделать контрольную обработку.

К второй группе относятся так называемые разбавляемые проявители, поскольку рабочие растворы приготавливаются путем разбавления высококонцентрированных проявителей с сильной щелочностью. Готовый к употреблению раствор имеет довольно малые концентрации проявляющих веществ и сульфита натрия, но обладает достаточной активностью проявления из-за высокого значения рН.

Бромиды, как правило, отсутствуют. Чем сильнее разбавление, тем меньше кислотно-основная буферность раствора, тем заметнее его выравнивающие свойства. В противоположность проявителям первой группы в этих растворах получается лучшая контурная резкость, что находится в соответствии с теорией краевых эффектов проявления. Классическим примером является проявитель Родинал. В настоящее время известно много его модификаций.

Рассмотрим два рецепта из проявителей этой группы.

Приготовление проявителя типа Родинал имеет свои особенности, которые обязательно надо учитывать.

Концентрированный проявитель Родинал приготавливают следующим образом. В 600 мл теплой (кипяченой или дистиллированной) воды растворяют 150 г метабисульфита калия, а затем 50 г парааминофенола (солянокислого или сернокислого). Затем при постоянном перемешивании

добавляют раствор едкого натра (200 г NaOH в 500 мл воды), который приливают тоненькой струйкой, а к концу — по каплям, до получения прозрачного раствора с вишневым оттенком. Образующийся при этом игольчатый осадок основания парааминофенола растворяется при добавлении около 350 мл этого раствора. Поскольку избыток едкого натра совершенно недопустим, то рекомендуется, после того как исчез осадок, к раствору прибавить еще некоторое количество парааминофенола (примерно 0,3—0,5 г/л). Вновь выпавший осадок основания парааминофенола свидетельствует о том, что избытка щелочи нет. После этого объем раствора доводят водой до 1 л. Проявитель тщательно перемешивают и фильтруют. Вместо метабисульфита калия можно пользоваться бисульфитом натрия, но в этом случае вместо едкого натра рекомендуется применять едкое кали.

Концентрированный раствор целесообразно разлить по небольшим флаконам, по возможности не оставляя воздуха в горлышке, и хорошо закупорить.

Для приготовления готового к употреблению проявителя концентрированный раствор разбавляют водой. Обычно берут от 40 до 100 и более частей воды на 1 часть концентрированного раствора. Степень разбавления выбирается в соответствии с требуемой степенью выравнивания. В табл. 6 дано ориентировочное время проявления для отечественных фотопленок и фотопленок ORWO. В продаже этот проявитель известен под шифром ORWO R-09. Если степень проявленности оказывается недостаточ-

Т а б л и ц а 6

Продолжительность проявления при температуре 20° С
в разбавленном проявителе Родинал до $\gamma = 0,6 \div 0,7$

Степень разбавления проявителя	Тип фотоматериала	
	ORWO NP 15, ORWO NP 20	«Фото-32», «Фото-65», «Фото-130», «Фото-250» и ORWO NP 27
	Время проявления, мин	
1+ 40	9—11	12—13
1+ 60	13—16	18—20
1+ 80	18—22	24—26
1+100	27—33	36—40
1+200	60—70	70—80

ной, то следует увеличить продолжительность проявления на 20—25%.

Другой проявитель из этой группы разбавляется в меньшей степени, чем Родинал, поскольку в его состав входит не едкая, а углекислая щелочь (проявитель FX-1):

Метол	5 г
Сульфит натрия безводный	50 г
Сода безводная	25 г
Йодистый калий (0,001%-ный раствор) .	50 мл
Вода	до 1 л

Перед использованием концентрированный раствор проявителя разбавляется водой. На 1 часть проявителя берется 10 частей воды. Продолжительность проявления при температуре 20°C для фотопленок типа «Фото» ориентировочно составляет 1,5—2 крата в сравнении с указанной на упаковке, т. е. около 12—18 мин. Проявители с низкой концентрацией проявляющих веществ и щелочи, а также сульфита натрия (4—10 г/л) называют резкостными. Они наиболее эффективны при обработке мелкозернистых тонкослойных фотопленок, проявляемых при умеренном перемешивании до невысоких значений контраста. Резкостные свойства проявителя лучше всего выявляются при использовании высококачественных объективов в фотокамере и фотоувеличителе. Для исключения вредных вибраций корпуса камеры съемку следует вести со штатива. На высокочувствительных фотопленках резкостные проявители подчеркивают макрозернистость изображения.

К третьей группе выравнивающих проявителей относятся двухрастворные проявители. По характеру работы они соответствуют действию разбавленного проявителя, но обладают лучшим выравниванием контраста. Поэтому двухрастворное проявление особенно подходит для обработки изображений объектов съемки с большим интервалом яркостей, снятых к тому же на контрастных фотоматериалах.

Как правило, 1-й раствор содержит только проявляющее вещество и сульфит. Иногда добавляется противовуалирующее вещество. Во 2-м растворе обычно находится щелочь.

В 1-м растворе фотоматериал пропитывается пока еще пассивными веществами, а во 2-м растворе идет проявление благодаря щелочной среде.

Время пропитки в 1-м растворе определяют эмпирически (по пробам). Возможен также способ определения

времени по началу появления первых следов изображения в местах максимальных экспозиций.

Во 2-й раствор фотоматериал переносят без ополаскивания.

В обоих растворах рекомендуется постоянное перемешивание.

Поскольку в 1-м растворе происходит насыщение эмульсии, то раствор в основном расходуется «на унос». 2-й раствор рассчитан только на одноразовое употребление. Минимальная продолжительность нахождения фотоматериала во 2-м растворе диктуется природой щелочи. Завышенное время проявления во 2-м растворе не имеет значения. Для достижения большей светочувствительности целесообразнее несколько передержать фотоматериал во 2-м растворе, чем недодержать его.

В качестве двухрастворного проявителя можно использовать любой проявитель, отделив от него щелочь. Мы остановимся на одном рецепте 1-го раствора и двух рецептах 2-го раствора.

Двухрастворный проявитель Штоклера

1-й раствор		
Метол		5 г
Сульфит натрия безводный		100 г
Вода		до 1 л
2-й раствор		
Бура		10 г
Вода		до 1 л

Время насыщения в 1-м растворе при температуре 20°С в зависимости от типа фотоматериала — от 2 до 10 мин. Без ополаскивания фотоматериал переносят во 2-й раствор на 6 мин.

С целью ускорения процесса можно использовать 2-й раствор с более активной щелочью, где фотоматериал проявляется за 3 мин.

2-й раствор		
Сульфит натрия безводный		6 г
Сода безводная		15 г
Вода		до 1 л

Для приготовления выравнивающих проявителей целесообразно пользоваться сульфитом натрия марки ЧДА и чище, потому что присутствие даже малых количеств соды оказывает заметное влияние на величину рН раствора, а следовательно, и на его свойства. Особенно это относит-

ся к двухрастворным проявителям. В процессе их приготовления примеси соды в сульфите натрия даже нужно нейтрализовать.

Совершенно самостоятельное положение занимает стандартный проявитель № 2 (рН раствора 9,1):

Метол	8 г
Сульфит натрия безводный	125 г
Сода безводная	5,75 г
Бромистый калий	2,5 г
Вода	до 1 л

Он занимает промежуточное положение между нормальными и медленно работающими проявителями. По концентрации сульфита натрия и проявляющего вещества его можно отнести к первой группе выравнивающих проявителей. А по концентрации щелочи и бромида он больше подходит к нормальным проявителям. Этот проявитель довольно хорошо забуферен по бромиду и щелочи.

Выравнивающие свойства проявителя № 2 можно улучшить, если использовать его с разбавлением: на 1 часть проявителя добавить 2 части воды. Время проявления может колебаться для обычных фотоматериалов при температуре 20°C от 7 до 10 мин. В одной порции разбавленного проявителя (300 мл на бачок) можно обработать две фотопленки, после чего раствор выливают. Целесообразно проявлять либо обе фотопленки одновременно, либо сразу одну за другой, не делая длительного перерыва между обработкой первой и второй фотопленок. Таким образом, в 1 л исходного раствора можно обработать двадцать фотопленок, и все в свежем растворе. В этом заключается одно из преимуществ использования разбавленных проявителей.

Со свойствами разбавленных проявителей следует познакомиться несколько подробнее.

§ 28. Разбавление проявителя

Изменение концентрации веществ в проявляющем растворе — один из способов влияния на результат проявления. Чаще всего этого изменения достигают разбавлением раствора. Любое изменение процесса имеет свои положительные и отрицательные стороны.

Разбавление проявителя имеет кроме чисто экономических выгод следующие технические преимущества:
экономное расходование проявителя;

лучшую сохраняемость свежего концентрированного исходного раствора;

быстрое приготовление рабочего раствора путем разбавления запасного раствора водой;

хорошую воспроизводимость результатов проявления, так как в каждом случае используется один и тот же свежий раствор;

очень хорошую выравнивающую способность проявителя;

меньшую зернистость негатива за счет проявления до несколько меньшего значения коэффициента контрастности;

меньшую возможность перепроявления в медленно работающем проявителе;

исключаются дефекты проявления при недостаточном перемешивании.

В свою очередь, чрезмерно сильное разбавление проявителя имеет два отчетливых недостатка:

заметное увеличение времени проявления (до нескольких десятков минут);

негативы часто недостаточно сочны и не имеют требуемой плотности из-за сильного недостатка активного начала.

Правда, можно получить достаточно «мягкий» негатив при обработке в обычном, нормальном проявителе за счет сокращения времени обработки, но в этом случае происходит потеря светочувствительности, а потому необходимо делать передержки, т. е. искусственно занижать светочувствительность, что не всегда приемлемо.

Сильно разбавленные проявители целесообразно применять при обработке изображений объектов съемки, содержащих большие интервалы яркостей: контражуры, изделия с бликующими поверхностями. Совершенно не годится использовать сильное разбавление проявителя при обработке изображений объектов, снятых в пасмурную погоду или просто малоконтрастных: это ведет к получению очень вялых негативов, с которых труднее сделать доброкачественный позитив.

Чрезмерно сильное разбавление проявителя (1+100 и сильнее) приводит к следующим последствиям:

уменьшается сохранность готового к употреблению раствора;

применение жесткой воды ведет к образованию нерастворимых кальциевых и других соединений, что снижает

активность проявителя и негативы получаются слишком тонкие. Применение водоумягчителей также не решает проблемы.

Не всякая дистиллированная вода годится для приготовления сильно разбавленных проявителей. Если дистиллированная вода получена при помощи дистиллятора с медными трубопроводами, она содержит следы ионов меди, которые могут полностью лишить активности сильно разбавленный проявитель, в котором находятся очень малые концентрации проявляющих веществ.

Поэтому, прежде чем начать проявление сильно разбавленным раствором, необходимо сделать контрольную обработку. Повторное использование недопустимо.

Сильное разбавление нормальных метол-гидрохиноновых проявителей не дает такого эффекта, как разбавление проявителей типа Родинал. При сильном разбавлении они теряют избирательность проявления, а поэтому возможно появление сильной вуали. Кроме того, уменьшается светочувствительность. Поэтому степень разбавления проявителя следует опробовать на том фотоматериале, который собираетесь обрабатывать.

§ 29. Специальные проявители

С п е ц и а л ь н ы е п р о я в и т е л и используют для особых случаев обработки, например для некоторого повышения контраста, для специального увеличения зернистости изображения и т. д.

Максимальный коэффициент контрастности, до которого может быть проявлен фотоматериал, предопределен свойствами самого фотоматериала. Чем шире диапазон микрокристаллов галогенида серебра по размерам, тем «мягче» фотоматериал, тем труднее получить на нем контрастное изображение.

Чтобы повысить контраст, следует обрабатывать фотоматериал в так называемых к о н т р а с т н ы х п р о я в и т е л я х. Их действие основано на заметном различии индукционного периода некоторых проявляющих веществ при проявлении сильно и слабо экспонированных участков изображения.

И н д у к ц и о н н ы й п е р и о д, и л и п е р и о д и н д у к ц и и,— отрезок времени проявления после погружения фотоматериала в раствор, в течение которого

визуально не обнаруживается никаких признаков проявления. Период индукции уменьшается с увеличением экспозиции, концентрации проявляющего вещества и температуры, а также с уменьшением размера микрокристаллов галогенида серебра. Он различен для различных проявляющих веществ и растворов.

Гидрохинон является проявляющим веществом с периодом индукции, заметно разнящимся для сильно и слабо экспонированных участков изображения. Это свойство гидрохинона наиболее эффективно в комбинации с едкой щелочью.

К тому времени, когда начнут проявляться слабо экспонированные участки изображения, сильно экспонированные участки уже достигнут больших плотностей, и изображение получится контрастным. Дальнейшее продолжение обработки поведет к уменьшению контраста за счет проявления слабо экспонированных участков изображения. Задача сводится к нахождению оптимального времени обработки.

Добавление в проявитель эффективного противовуалирующего вещества, такого, как бензотриазол, тоже способствует повышению коэффициента контрастности обрабатываемого фотоматериала.

Эффект контрастного проявления сильнее выявляется на фотоматериалах с более мелкими кристаллами галогенида серебра. Мелкие кристаллы однороднее по своим размерам, а фотоматериал сам по себе способен соответственно проявляться до более высоких значений коэффициента контрастности. Это наглядный пример того, что максимальный контраст изображения в целом предопределяется самим фотоматериалом.

Из сказанного выше понятно, что контрастный проявитель — понятие весьма относительное.

Некоторое увеличение контраста возможно получить при использовании концентрированного гидрохинонового проявителя с едкой щелочью, бензотриазолом и умеренной концентрацией сульфита натрия в качестве сохраняющего вещества.

Если же концентрацию сульфита натрия уменьшить до минимума, то будет иметь место так называемое и н ф е к ц и о н н о е п р о я в л е н и е, которое позволяет получать очень высокие значения коэффициентов контрастности ($\gamma \approx 6 \div 12$) только на специальных контрастных фотоматериалах.

Инфекционное проявление имеет место при обработке гидрохиноновым проявителем без сульфита или с очень малым содержанием его. При обработке гидрохиноном в отсутствие сульфита образуются ионы семихинона, которые теряют свойство избирательного проявления. Вследствие этого проявляющийся микрокристалл галогенида серебра как бы заражает способностью проявляться соседние микрокристаллы, которые сами по себе не могут проявляться. Чем больше плотность участка, проявленного гидрохиноном, тем больше рост ее в результате действия семихинона. Повышенный контраст достигается также за счет меньшего индукционного периода для участков, получивших достаточно большие экспозиции. При длительной обработке эффект увеличения контраста уменьшается за счет проявления участков, получивших меньшие экспозиции. В обычных проявителях с сульфитом натрия инфекционное проявление не наблюдается, поскольку семихинон связывается сульфитом.

Структура изображения при инфекционном проявлении получается грубая. Это явление может быть использовано для достижения зернистого изображения на высокочувствительных фотоматериалах.

*§ 30. Проявляюще-фиксирующий раствор (фиксирующий проявитель)**

Сокращение времени обработки фотоматериала и числа растворов является одной из насущных задач со времени существования фотографии. Достижение поставленной цели может быть, например, осуществлено добавлением в проявляющий раствор фиксирующих веществ.

В 1897 году доктор Ричмонд первым доложил Английскому Королевскому фотографическому обществу о результате своей работы «О конкурирующем действии проявителя и фиксажа в одном растворе». В качестве фиксирующих добавок к пирогаллоловому проявителю он использовал роданид и тиосульфат аммония.

Вследствие значительной потери светочувствительности и контраста изображения при одновременном проявлении и фиксировании фотоматериала этот процесс был надолго забыт, несмотря на то, что он в свое время заинтересовал многих ученых разных стран мира.

* Раздел написан совместно с инженером В. П. Смаевым.

В 30—40-х годах нашего столетия к процессу одновременного проявления и фиксирования вернулись вновь в связи с работами по созданию одноступенного процесса, при котором без каких бы то ни было промежуточных операций получают позитивное изображение объекта съемки (в СССР этот процесс известен под названием «Момент»).

Достоинством одновременного проявления и фиксирования является не только сокращение времени и числа операций при обработке фотоматериала, но и автоматическое окончание процесса обработки. Опасности перепроявления фотоматериала не существует, так как оно предупреждается начинающимся фиксированием.

Недостатками процесса являются заметное снижение светочувствительности и контраста фотоматериала, повышенная вуаль на изображении, а также нестабильность раствора во времени.

Поскольку конечные результаты зависят в значительной степени от типа фотоматериала, состава раствора, его температуры и интенсивности перемешивания, нельзя рекомендовать какой-то определенный рецепт. Поэтому рассмотрим общие принципы одновременного проявления и фиксирования и причины, вызывающие их недостатки.

Снижение светочувствительности (примерно в два раза) происходит за счет растворения тиосульфатом натрия части экспонированного галогенида серебра, который должен был бы участвовать в построении изображения. Микросрезы проявленных изображений показывают, что на поверхности эмульсионного слоя полностью отсутствует металлическое серебро, образующееся обычно в результате проявления. Это указывает на то, что фиксирование на поверхности эмульсионного слоя начинается раньше, чем проявление. Быстрому проникновению тиосульфата натрия в нижние участки эмульсионного слоя препятствуют образующиеся в верхнем слое серебряно-тиосульфатные комплексы, а за время образования их проявляющие вещества, проникшие в глубь слоя, начинают проявлять галогенид серебра. Значит, участки слоя на поверхности, получившие малые экспозиции, не проявятся вовсе. Следовательно, необходимы большие экспозиции для засветки микрокристаллов галогенида серебра.

Рост вуали обусловлен восстановлением металлического серебра из растворенных серебряных комплексов. Рост вуали приводит также к снижению светочувствительности. Избежать роста вуали можно увеличением кон-

концентрации растворителя галогенида серебра (тиосульфата натрия), но при этом светочувствительность снизится еще сильнее за счет увеличения доли фиксирования.

В участках слоя, получивших меньшие экспозиции при съемке, образуется больше растворенных серебряных комплексов, которые поставляют большее количество ионов серебра, восстанавливаемых до металлического. По этой причине происходит снижение контраста изображения за счет увеличения доли физического проявления.

По мере использования раствора в нем уменьшаются концентрации исходных веществ, происходит накапливание растворенных серебряных комплексов, которые в целом сказываются на свойствах раствора.

Для активизации доли проявления в фиксирующем проявителе применяются активные проявляющие вещества в больших концентрациях, например фенидон, метилфенидон, амидол и пр. в комбинации с другими проявляющими веществами: гидрохиноном, метолом и т. п.

Прибавление к раствору сульфатов, сульфитов, карбонатов, фосфатов в больших концентрациях тормозит начало фиксирования из-за меньшей набухаемости эмульсионного слоя. В этом случае имеет место так называемый *с о л е в о й э ф ф е к т*. За счет солевого эффекта проникновение в слой проявляющих веществ идет скорее, чем проникновение тиосульфата натрия, и создаются более благоприятные условия для проявления галогенида серебра. Такой проявляюще-фиксирующий раствор работает несколько контрастнее, так как преобладающее на первой стадии проникновение проявляющих веществ способствует получению больших оптических плотностей.

Для активизации процесса проявления необходимо повысить рН раствора применением едких щелочей.

Сульфит натрия выполняет ту же роль, что и в обычных проявителях.

В связи с тем что активность проявителя очень высока, совершенно необходимо использование энергичных органических противовуалирующих веществ (нитробензимидазол, бензотриазол и др.).

Для снижения вуали, возникающей за счет физического проявления, используют растворители галогенида серебра, образующие более стойкие растворимые комплексы серебра, чем образуемые тиосульфатом натрия (см. § 33). Более стойкий комплексный ион серебра в меньшей степени диссоциирует с образованием свободного иона

серебра Ag^+ , способного восстановиться до металлического серебра. Соответственно уменьшается возможность образования вуали.

В качестве растворителей галогенида серебра вместо тиосульфата натрия используют меркаптоуксусную кислоту или ее натриевую соль, ортомеркаптобензойную кислоту, цистеин, 2-тиобарбитуровую кислоту, меркаптоянтарную кислоту и другие органические растворители.

Недостатком этих соединений является неприятный запах из-за наличия в их составе группы SH' , участвующей в реакции фиксирования, и высокая стоимость.

Для практического применения можно рекомендовать 2-тиобарбитуровую кислоту. Она выпускается промышленностью в виде порошка и запах ее вполне терпим.

Использование указанных заменителей тиосульфата натрия особенно желательно для приготовления проявляюще-фиксирующих растворов для обработки фотобумаг, так как они дают меньшую вуаль. Но и с тиосульфатом натрия возможно получение доброкачественных позитивов.

При приготовлении раствора, например с 2-тиобарбитуровой кислотой, необходимо учитывать, что она снижает pH раствора. Поэтому ее необходимо нейтрализовать избытком едкой щелочи до $\text{pH}=11-12$.

Также следует учитывать, что перечисленные органические фиксирующие вещества (заменители тиосульфата натрия) с повышением pH раствора фиксируют быстрее. Поэтому для каждого фотоматериала надо подбирать оптимальные концентрации фиксирующих веществ и щелочи для создания среды с определенным значением pH .

Подбор состава проявляюще-фиксирующего раствора для фотопленок или фотобумаг зависит от состава эмульсионного слоя, толщины его, степени дисперсности галогенида серебра, объемной концентрации и пр. Поэтому трудно рекомендовать с полной гарантией успеха какой-либо определенный рецепт раствора. Рецепт подбирается практически для каждого типа фотоматериала отдельно, на основе общих закономерностей.

В табл. 7 приведено несколько рецептов, которые могут служить только отправными для начала эксперимента по подбору концентрации тиосульфата натрия, противовуалирующих веществ, щелочи и т. п.

Для обработки больших листов фотобумаг при отсутствии соответствующих размеров кювет и приспособлений проявляюще-фиксирующий раствор наиболее удачен.

Рецептура проявляюще-фиксирующих растворов

Компоненты раствора и его параметры	Назначение и разработчики рецепта		
	негативный		для фото-бумаги
	А. Редько	Гольдгаммер и Маурер	Килен
Метол	—	—	2 г
Сульфит натрия безводный	30 г	50 г	35 г
Гидрохинон	6 г	5 г	17 г
Глицин	—	10 г	—
Амидол	—	15 г	—
Фенидон	0,4 г	—	—
Квасцы алюмокалиевые	—	—	20 г
Сода безводная	—	40 г	—
Едкий натр	6 г	—	16 г
Бензотриазол	—	—	1 г
6-нитробензимидазол нитрат (5%-ный раствор)	—	8 мл	—
Тиосульфат натрия кристаллический	130 г	100 г	60 г
Формалин (40%-ный раствор)	2 мл	—	—
Вода до	1 л	1 л	1 л
рН раствора	12,0	9,5	11,3
Температура раствора	22°С	20°С	20°С
Продолжительность обработки	6 мин	6 мин	3 мин

Раствор наносят на лежащий горизонтально лист фотобумаги губкой или кистью. Проявление заканчивается автоматически. Смывать остатки раствора водой можно также губкой, кистью или другим способом.

Для черно-белых негативных пленок типа «Фото» и ORWO можно использовать проявляюще-фиксирующий раствор, опубликованный А. Редько. Для негативной пленки «Фото-250» концентрацию тиосульфата натрия в рецепте А. Редько рекомендуется уменьшить до 100 г/л.

Не следует обрабатывать проявляюще-фиксирующим раствором старые фотоматериалы из-за их сильного вуалирования.

§ 31. Окисление металлического серебра

Окисление металлического серебра осуществляется веществами, которые в процессе химической реакции восстанавливаются металлическим серебром. В результате

химической реакции металлическое серебро превращается в растворимую или нерастворимую соль. Процесс окисления металлического серебра в фотографической практике часто называют *отбеливанием* (по внешнему признаку результата химической реакции).

Окисление металлического серебра в *растворимую соль* находит применение в процессах ослабления и обращения черно-белых изображений, а в *нерастворимую соль* — в процессах усиления, ослабления и тонирования черно-белых изображений, а также обращения цветных изображений.

Нерастворимая соль серебра в большинстве случаев является промежуточной стадией процесса. В последующей обработке она либо переводится в растворимую соль, например при фиксировании и ослаблении, либо на ней осаждаются другие нерастворимые соли, например при усилении или тонировании, либо она превращается в соль, имеющую яркую окраску.

Примеры химических реакций упомянутых процессов приведены в соответствующих разделах с необходимыми пояснениями.

§ 32. Обработка черно-белых фотоматериалов обращением

Экспонированный фотоматериал можно обработать способом, позволяющим непосредственно получить позитивное изображение. Этот способ обработки называется *обращением*. Обращению поддаются практически все фотоматериалы, но наилучшие результаты получаются на специальных обрабатываемых фотоматериалах.

В отличие от негативного процесса в процессе обращения после проявления проводят растворение негативного изображения. Оставшийся в слое галогенид серебра собственно и составляет непроявленное позитивное изображение. Последнее либо засвечивают и проявляют, либо, минуя засветку, чернят в соответствующем растворе (рис. 15).

Если обращению подвергаются обычные негативные фотоматериалы, то предпочтительными оказываются более контрастные из них. Конечный результат закладывается при первом проявлении.

Необходимость получения сравнительно контрастного изображения при *первом проявлении* вызы-

вают определенные требования к проявителю. Раствор должен быть энергичным, чтобы полностью проявить негативное изображение. Это достигается высокими концентрациями проявляющих и ускоряющих веществ, активизированных добавлением едкой щелочи.

Проявитель не должен сильно вуалировать, так как быстрый рост вуали при первом проявлении приводит к

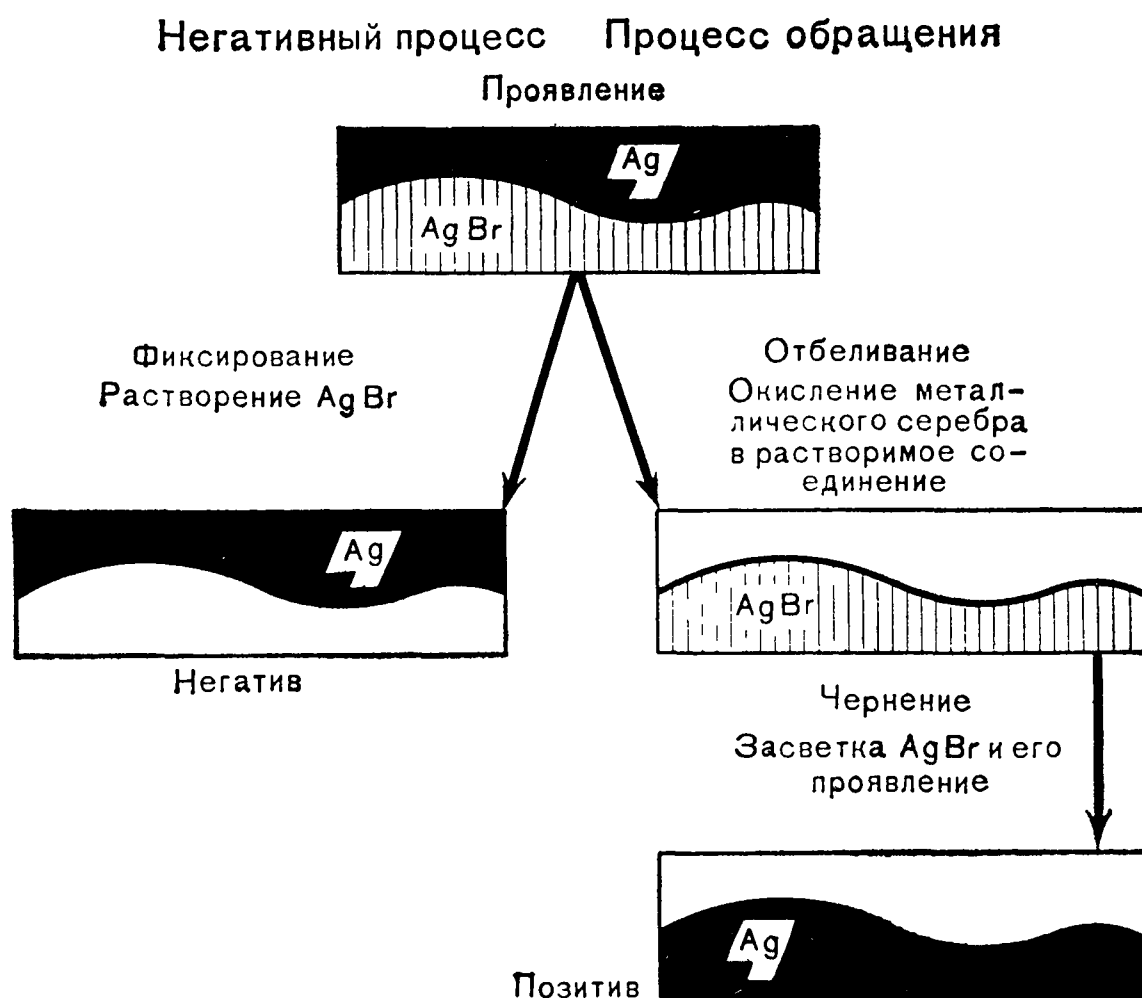


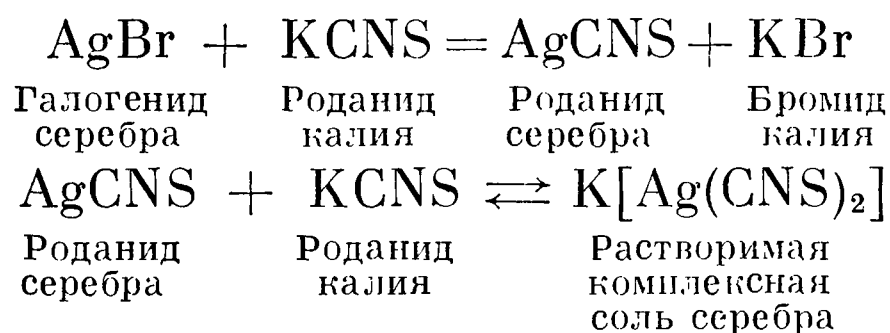
Рис. 15. Схема процессов получения негативного и позитивного обращенного изображений на черно-белом фотоматериале

понижению максимальной плотности в позитивном изображении и делает его вялым.

Первое проявление должно обеспечить максимальные плотности в светах, с тем чтобы в позитивном изображении на этих участках получились прозрачные места. Это достигается за счет полного проявления пленки в энергичном проявителе, а также за счет введения в состав проявителя роданистой соли калия или натрия. Роданиды способствуют полному растворению мельчайших кристаллов галогенида серебра, которые остаются непроявленными в участках даже самых больших экспозиций. Без добавки роданида при последующем втором проявлении они образуют вуаль, снижающую прозрачность в светах.

Химическая реакция растворения галогенида серебра роданидом имеет две стадии. Сначала образуется не-

растворимая соль серебра, а затем растворимая комплексная соль серебра:



В первую очередь растворяются наиболее мелкие кристаллы галогенида серебра. Увеличение концентрации роданида повлечет за собой более интенсивное растворение более крупных кристаллов галогенида серебра, а это уменьшит выход серебра в позитивном изображении.

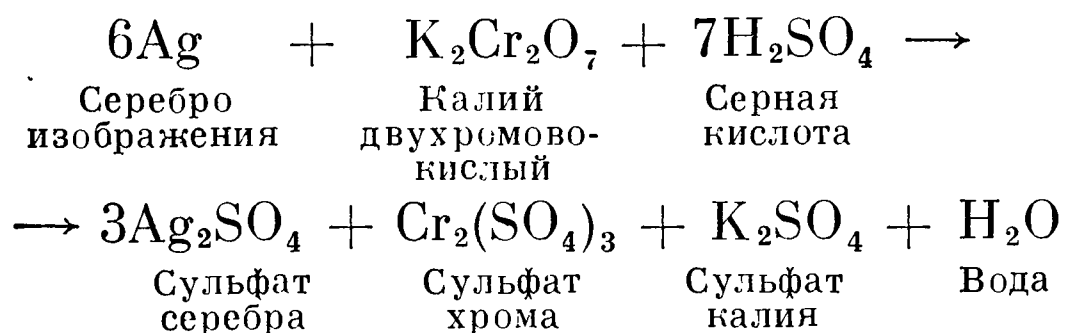
Сульфат натрия добавляется с целью уменьшения набухания желатинового слоя.

Первое проявление — самый ответственный этап в обработке обрабатываемых фотоматериалов, поэтому требует точного соблюдения режима обработки и приготовления раствора.

На всех последующих этапах процессы идут до полного завершения.

Промежуточные промывки ведутся обычным способом в проточной воде с постоянным вращением спирали.

Отбеливание осуществляется в растворе двухромовокислого калия с серной кислотой, в котором металлическое серебро негативного изображения переводится в растворимую соль Ag_2SO_4 , а в слое остается позитивное изображение, состоящее из галогенида серебра. Химическая реакция протекает по схеме:



Окисление металлического серебра ускоряется с увеличением кислотности раствора. В связи с этим обязательно наличие серной кислоты в растворе. Кислота способствует переводу различных окислов хрома в растворимую соль сульфата хрома. Кроме того, сульфат серебра Ag_2SO_4 лучше растворим в присутствии серной кислоты.

После промежуточной промывки, в результате которой из слоя удаляются растворимые сульфаты хрома и калия, а также двуххромовокислый калий, фотоматериал переносят в осветляющий раствор.

Назначение осветляющего, или обесцвечивающего, раствора — устранение остатков двуххромовокислого калия, связанных желатиновым слоем эмульсии, которые окрашивают его в желтый цвет. Кроме того, двуххромовокислый калий, являющийся сильным окислителем, будет окислять второй проявляющий раствор, и потому присутствие его в слое нежелательно.

Осветление осуществляется 5—10%-ным раствором сульфита натрия. Сульфит натрия является слабым восстановителем, а двуххромовокислый калий — окислителем. В результате химического взаимодействия сульфит натрия окисляется до сульфата натрия, а шестивалентный хром, входящий в состав двуххромовокислого калия, восстанавливается до трехвалентного. Кроме того, в процессе осветления продолжается вымывание растворимых солей из эмульсионного слоя. Осветление заканчивается промывкой. После этого в эмульсионном слое остается только белое позитивное изображение, состоящее из галогенида серебра, которое надо восстановить до металлического серебра или превратить в непрозрачное соединение. Это можно сделать либо проявлением, либо чернением в специальном растворе.

Для проявления галогенида серебра его следует сильно засветить белым рассеянным светом. Засветку фотопленки можно производить непосредственно при промывке, лучше в бачке или кювете из белого материала. Цель засветки — создать центры проявления.

Обработку можно вести в любом энергичном проявителе. После проявления следуют промывка, фиксирование в кислом фиксаже и окончательная промывка.

Приводим стандартные режимы обработки и рецептуру для отечественных черно-белых обрабатываемых фотоматериалов.

1-й проявитель
(рН раствора $9,9 \pm 0,1$)

Метол	2 г
Сульфит натрия безводный	25 г
Гидрохинон	14 г
Поташ	40 г

Едкий натр	2 г
Роданистый калий	2,5 г
Сульфат натрия	10 г
Бромистый калий	2 г
Вода	до 1 л

Отбеливающий раствор

Двухромовокислый калий	10 г
Серная кислота концентрированная . . .	10 мл
Вода	до 1 л

Осветляющий раствор

Сульфит натрия безводный	90 г
Вода	до 1 л

2-й проявитель
(рН раствора 10±0,1)

Метол	5 г
Сульфит натрия безводный	40 г
Гидрохинон	6 г
Сода безводная	31 г
Калий бромистый	2 г
Вода	до 1 л

Фиксирующий раствор может быть любой из приведенных в табл. 9 (см. стр. 124).
 Режимы обработки и последовательность операций сведены в табл. 8. Время проявления в 1-м проявляющем

Т а б л и ц а 8
Стандартные режимы обработки отечественных черно-белых обрабатываемых фотоматериалов

Наименование операции	Продолжительность *, мин	Температура, °С
Первое проявление	10—14	20 ± 1/2
Промывка	2	15 ÷ 20
Отбеливание	4	19 ± 1
Промывка	2	15 ÷ 20
Осветление	2	19 ± 1
Промывка	2	15 ÷ 20
Засветка с каждой стороны	Экспозиция не менее 10 000 лк·с, лампа 100—150 Вт, 5 мин, 0,5 м	
Второе проявление	3	19 ± 1
Промывка	2	15 ÷ 20
Фиксирование	4	15 ÷ 20
Промывка	15	15 ÷ 20

* Начиная со второй операции указано минимальное время для свежего раствора.

растворе определяется путем проб. В остальных операциях указано минимальное время. Черно-белые обрабатываемые фотоматериалы фирмы ORWO также можно обрабатывать в этих растворах.

Описанный процесс очень длинен, и желатиновый слой сильно набухает. Для предотвращения повреждения эмульсионного слоя процесс можно прервать после промывки перед засветкой и высушить фотопленку. При сушке в светлом помещении эмульсионный слой получит достаточную засветку. Продолжить обработку после предварительного размачивания фотопленки в воде можно в любое время.

Возможно ускорение процесса обработки обрабатываемых фотоматериалов при нормальной температуре посредством использования более энергичных растворов с увеличенными концентрациями веществ активного начала, предопределяющих скорость химической реакции, с одновременным увеличением интенсивности перемешивания растворов на всех стадиях обработки. Увеличение температуры растворов также ускоряет процесс обработки, но возникают чисто технические трудности соблюдения жесткого режима по продолжительности обработки в каждом растворе, которая исчисляется секундами. Ниже приводится рецептура и продолжительность обработки в каждом растворе при нормальной температуре 20°C.

Ускоренная обработка черно-белых обрабатываемых фотоматериалов (фото- или кинопленок) по режиму фирмы «Кодак» может проводиться в следующих растворах.

1-й проявитель Д-94

Метол	0,6 г
Сульфит натрия безводный	50 г
Гидрохинон	20 г
Калий бромистый	8 г
Калий роданистый	6 г
Едкий натр	20 г
Вода	до 1 л

Раствор едкого натра целесообразно приливать перед использованием проявителя. То же самое и для 2-го проявителя.

Останавливающий раствор

Уксусная кислота ледяная	30 мл
Вода	до 1 л

Отбеливающий раствор

Калий двуххромовокислый	10 г
Серная кислота концентрированная . .	12 мл
Вода	до 1 л

Осветляющий раствор

Сульфит натрия безводный	90 г
Вода	до 1 л

2-й проявитель Д-95

Метол	1 г
Сульфит натрия безводный	50 г
Гидрохинон	20 г
Калий бромистый	5 г
Калий йодистый	0,25 г
Едкий натр	15 г
Вода	до 1 л

Фиксаж

Тиосульфат натрия кристаллический . .	250 г
Сульфит натрия безводный	8 г
Бура кристаллическая	30 г
Уксусная кислота ледяная	20 мл
Квасцы алюмокалневые	23 г
Вода	до 1 л

Режим ускоренной обработки при температуре 20°C.

1-е проявление	2 мин
Прерывание	20 с
Промывка	1 мин
Отбеливание	2 мин
Промывка	1 мин
Осветление	1 мин
Засветка с обеих сторон	
2-е проявление	1 мин
Прерывание	20 с
Промывка	1 мин
Фиксирование	1 мин
Промывка	10 мин

Спираль с фотопленкой вращать постоянно на всех этапах обработки.

Помимо нормального процесса обработки с двумя проявлениями и промежуточной засветкой известны упрощенные процессы, в которых вместо засветки, второго проявления, промывки и фиксирования применяется только одна операция — ч е р н е н и е.

В результате чернения галогенид серебра либо восстанавливается до металлического серебра активным восстановителем дитионитом натрия* (гидросернистокислым на-

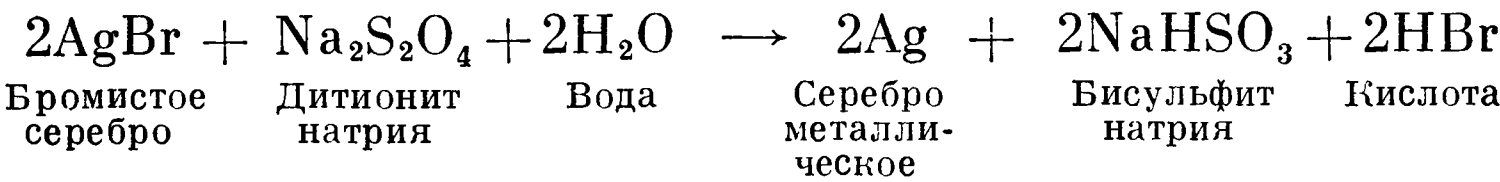
* См. *Натрий дитионит* в § 5.

трием), либо в результате обменной реакции переводится в сульфид серебра Ag_2S при помощи сульфида натрия.

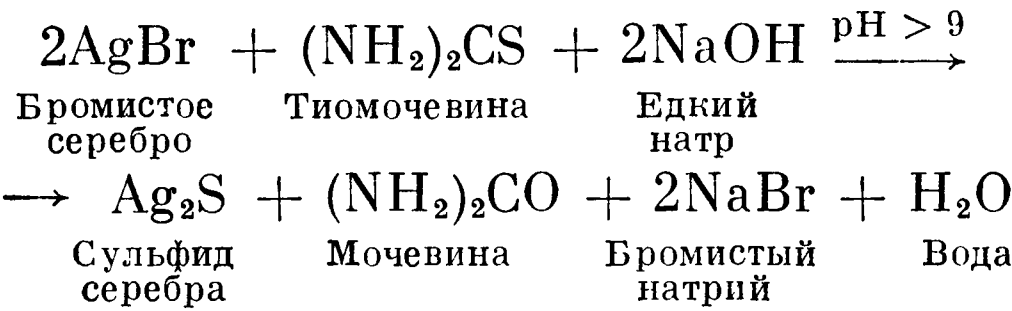
Раствор для чернения

Дитионит натрия	20 г
Вода (не выше 20°C)	до 1 л

Раствор готовят перед употреблением. Он годен только для однократного применения. Изображение получается черного цвета. Продолжительность чернения — 3—6 мин. Химическая реакция восстановления галогенида серебра дитионитом натрия протекает с образованием металлического серебра и бисульфита натрия:



Раствор тиомочевины в щелочной среде при значении рН не менее 9 переводит галогенид серебра в сульфид серебра. Реакция протекает по схеме:

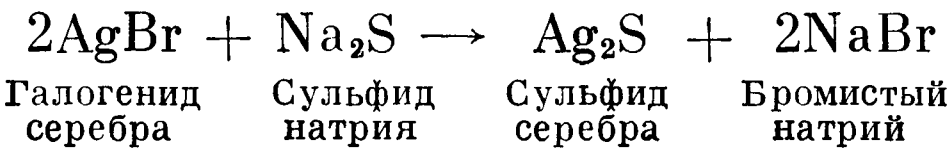


Раствор для чернения

Тиомочевина	8 г
Едкий натр	30 г
Вода	до 1 л

Продолжительность чернения 3—6 мин. Раствор пригоден для многократного использования. Цвет изображения меняется от темно-коричневого до черного при увеличении концентрации едкого натра.

Раствор для чернения с сульфидом натрия неприятно пахнет. Для чернения применяется 3%-ный раствор сульфида натрия. Раствор пригоден для многократного применения. Цвет изображения коричневый за счет образовавшегося при обменной реакции сульфида серебра:



После чернения также необходима интенсивная промывка не менее 15 мин.

Режимы обработки в зависимости от свойств обрабатываемых фотоматериалов и условий их экспонирования могут несколько отличаться от рекомендованных. Обычно регулируют первое проявление, изменяя время проявления для каждой экспонометрической пробы с контрастными объектами съемки. Хорошее изображение должно быть достаточно плотным, контрастным и без какого-либо почернения на ярких деталях объекта. Отсутствие прозрачных участков указывает на недостаточное проявление в 1-м проявителе. Наоборот, при слишком длительном времени первого проявления темные детали объекта будут иметь недостаточную плотность. Потеря плотности может произойти как за счет сильного роста вуали при длительном проявлении, так и за счет некоторого увеличения эффективной светочувствительности фотоматериала.

Если будет обрабатываться фотоматериал с заведомо известной недодержкой при съемке, то можно подобрать соответствующий режим обработки.

Уменьшение времени чернения в дитионите натрия примерно до 1,5—2 мин, короткое ополаскивание в воде и длительное фиксирование в кислом фиксирующем растворе около получаса позволяет получить некоторое просветление ярких деталей объекта.

При более значительных недодержках можно рекомендовать увеличение длительности первого проявления, а второе проявление вести в медленно работающем амидоловом проявителе:

Сульфит натрия безводный	15 г
Амидол	5 г
Вода	до 1 л

Перед растворением амидола в раствор сульфита натрия надо добавить несколько капель индикатора фенолфталеина и нейтрализовать щелочь медленным приливанием при помешивании раствора метабисульфита калия или бисульфита натрия (~3%). Исчезновение малиновой окраски раствора укажет на то, что рН раствора снижено до 8,2.

Проявление ведется с визуальным контролем возникающего изображения в темных деталях объекта со стороны подложки. При появлении изображения со стороны

подложки обработку следует прекратить, а фотоматериал после ополаскивания в воде перенести в кислый фиксирующий раствор. Безусловно, для определения момента извлечения фотоматериала из амидолового проявителя или из раствора дитионита натрия требуется определенный навык.

Сущность метода сводится к тому, что при втором проявлении или чернении дитионитом натрия восстанавливается только часть галогенида серебра, а другая часть растворяется в фиксирующем растворе.

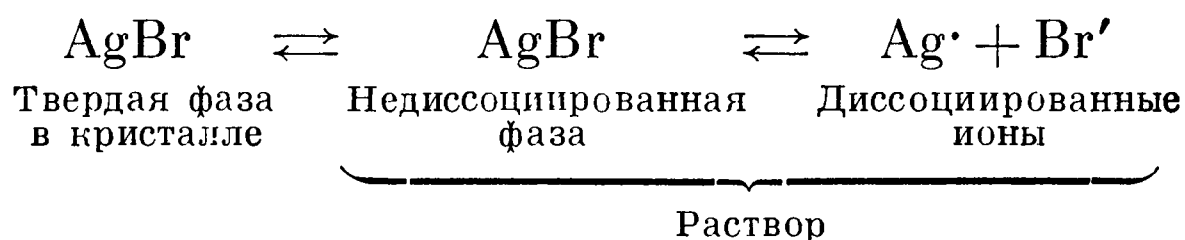
§ 33. Фиксирование, или закрепление, проявленного изображения

Проявленное изображение состоит из металлического серебра. Но кроме него в слое имеется еще очень большое количество светочувствительного галогенида серебра, которое надо удалить из слоя.

Под термином «фиксирование» следует понимать процесс удаления нерастворимых солей серебра не только галогенида, но и других, например железистосинеродистого серебра, получаемого при отбеливании.

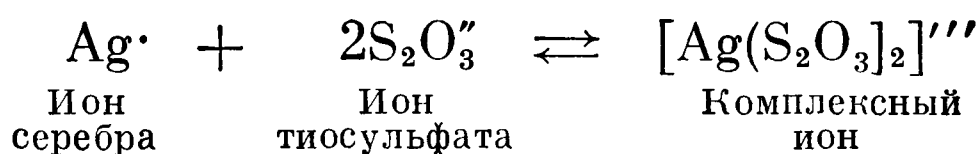
Так как галогенид серебра трудно растворим в воде, то задача сводится к приготовлению раствора из вещества, которое бы превращало галогенид серебра в соль, хорошо растворимую в воде и удаляемую из слоя при последующей промывке. Таким веществом является тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Всякая труднорастворимая соль находится в равновесии с растворенной частью, которая в свою очередь диссоциирована на ионы:



Теперь если из системы каким-либо путем удалить ионы серебра Ag^+ , то равновесие будет смещаться вправо и галогенид серебра постепенно переведется в раствор.

Тиосульфат натрия обладает свойством связывать ионы серебра в комплексные ионы, например, по следующей схеме:

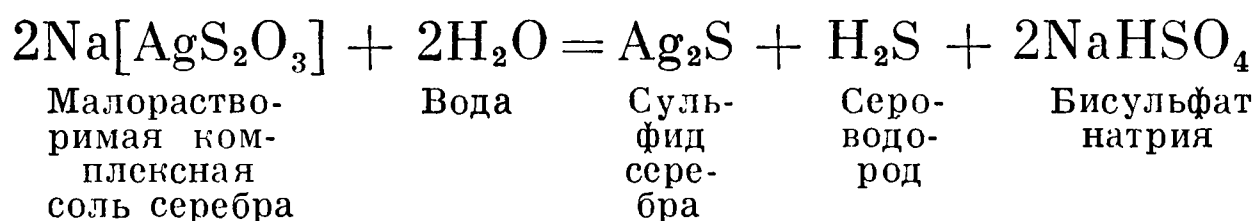


Таким образом, в результате постепенного связывания свободных ионов серебра в серебряно-тиосульфатные комплексные соединения происходит фиксирование.

Для того чтобы фиксирование протекало с образованием хорошо растворимых комплексных соединений, концентрация тиосульфата натрия в фиксирующем растворе всегда должна быть достаточно большой.

При недостатке тиосульфата натрия образуются труднорастворимые комплексные соли и тиосульфат серебра, которые, оставаясь в фотоматериале после промывки, в последующем разлагаются и вызывают появление бурых пятен в результате разложения комплексных соединений.

Реакция протекает по следующей схеме:



Наиболее рациональная концентрация кристаллического тиосульфата натрия в фиксирующем растворе составляет 200—300 г/л. При фиксировании тонкослойных высокодисперсных (мелкозернистых) эмульсий концентрация тиосульфата натрия может быть уменьшена вдвое с целью снижения растворения изображения из металлического серебра.

Простой фиксирующий раствор содержит только тиосульфат натрия. Такой фиксаж имеет тот недостаток, что при использовании его без промежуточного останавливающего раствора он окисляет находящиеся в слое остатки проявителя. В результате этого желатина эмульсионного слоя окрашивается, а сам раствор быстро подщелачивается. Простой фиксаж не выдерживает длительного хранения.

Частично использованный раствор быстро портится. В нем выделяются осадки, засоряющие сосуды. Раствор становится бурым и использование его нежелательно из-за опасности окрашивания эмульсионного слоя в неприятный бурый цвет.

Простые фиксажи имеют $\text{pH} \approx 8-9$.

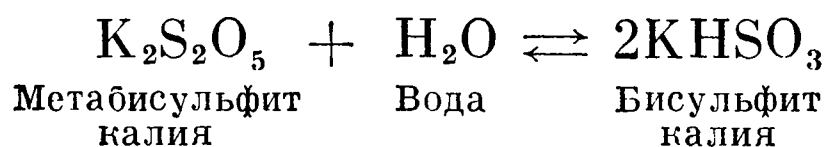
Кислый фиксирующий раствор свободен от недостатков, присущих простому фиксажу. Кроме тиосульфата натрия в его состав добавляют кислоту и сульфит натрия.

Кислота нейтрализует щелочь проявителя, а сульфит натрия препятствует окислению проявляющих веществ, которые имеются в эмульсионном слое.

Для сохранности свойств раствора в течение длительного времени, т. е. чтобы он оставался кислым, ему необходимо иметь достаточную кислотно-основную буферность.

Для подкисления обычно применяют слабые кислоты (уксусную, борную, лимонную и др.). Аналогичный результат достигается прибавлением бисульфита натрия NaHSO_3 или метабисульфита калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

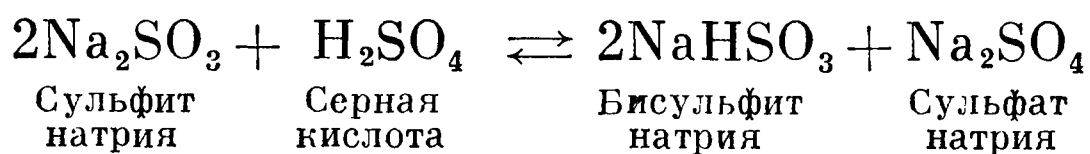
Метабисульфит калия при растворении в воде дает бисульфит калия:



Таким образом, метабисульфит калия и бисульфит натрия равнозначны по своему действию в растворе.

В случае отсутствия этих солей можно приготовить раствор бисульфита натрия из сульфита натрия и серной кислоты.

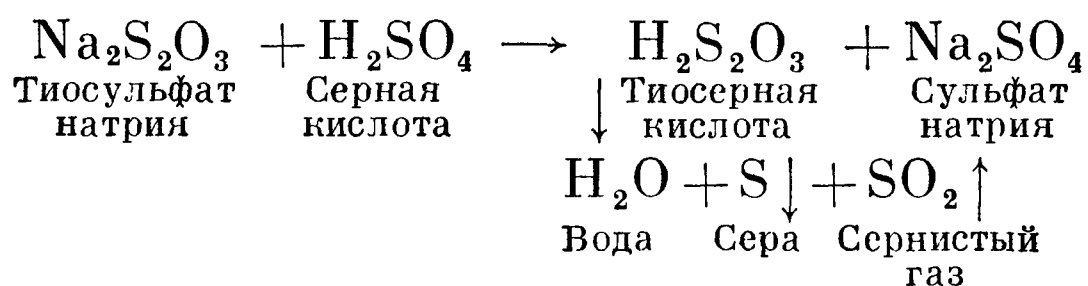
Весовые соотношения веществ должны отвечать уравнению:



Приготовляя раствор бисульфита натрия, целесообразно брать сульфит натрия с избытком. Во-первых, потому, что содержание основного вещества всегда меньше 100% и не поддается точному учету, а во-вторых, потому, что избыток серной кислоты крайне нежелателен.

При добавлении раствора бисульфита с избытком серной кислоты к раствору тиосульфата натрия произойдет порча всего раствора. Избыток сильной серной кислоты будет разлагать тиосульфат натрия с образованием сульфата натрия и тиосерной кислоты. Нестойкая тиосерная кислота быстро разлагается с выделением серы, сернис-

того газа и воды. Эти реакции можно представить уравнениями:



Избыток сульфита натрия оказывает благоприятное буферное действие, связывая ионы водорода.

Кислотно-основная буферность фиксажа с уксусной кислотой больше, чем с бисульфитом, потому что в нем работают две буферные системы: уксусная кислота — уксуснокислый натрий и сульфит натрия — бисульфит натрия. Допустимая буферная емкость фиксажа тем больше, чем меньше щелочи заносится в него фотоматериалом. Поэтому подкисленная промежуточная промывка всегда желательна.

Кислые фиксажи растворяют также и металлическое серебро изображения. Скорость растворения в сильной степени зависит от pH раствора. Чем кислее раствор, тем больше скорость растворения металлического серебра изображения. Так, при $\text{pH} < 4$ кислый фиксаж буквально «съедает» изображение на позитивах. Поэтому для фиксирования позитивов целесообразнее применять слабокислые фиксажи, чем кислые, которые оказывают ослабляющее действие на серебряное изображение, особенно заметное при длительном фиксировании.

Дубящие фиксирующие растворы применяют преимущественно в жаркое время года во избежание размягчения эмульсионного слоя.

В качестве дубящих веществ, как правило, используют алюминиевые или хромовые квасцы. Дубящий фиксаж с хромовыми квасцами обладает большей дубящей способностью, чем фиксаж с алюминиевыми квасцами.

В состав дубящих фиксажей входит сульфит натрия, который предотвращает разложение тиосульфата натрия квасцами в тепле.

Кислоту вводят для получения раствора с определенным pH.

Дубящее действие фиксирующего раствора значительно зависит от pH. Так, алюминиевые квасцы наиболее эффективны при pH фиксирующего раствора от 4 до 5, хромовые квасцы — при pH в пределах от 3 до 4. В ще-

лочном растворе эффект дубления практически отсутствует.

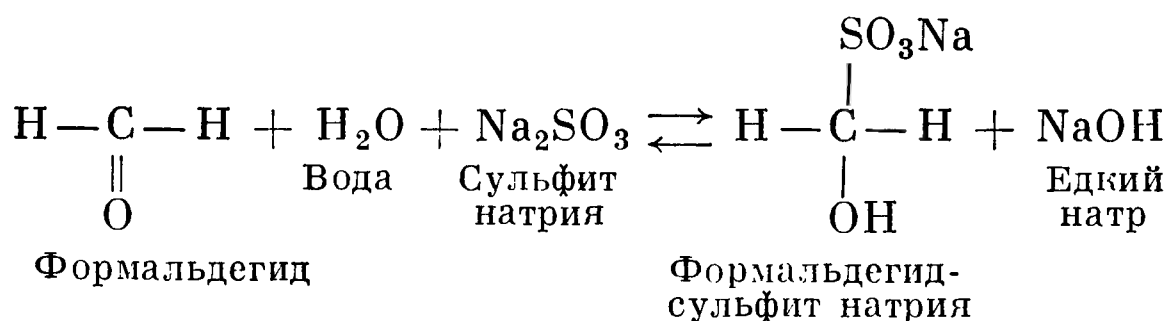
Алюминиевые квасцы получили более широкое применение благодаря тому, что в сравнении с хромовыми не так резко теряют дубящие свойства с подщелачиванием раствора. Кроме того, фиксаж с хромовыми квасцами менее устойчив из-за более кислой среды раствора.

Дубящие фиксирующие растворы в основном применяются для фиксации негативных фотоматериалов.

Однако без особой нужды применять дубящие фиксажи нецелесообразно, особенно для фотобумаг, из-за ослабляющего действия раствора при низких значениях рН. При некотором повышении рН дубящее действие фиксажа снижается, в результате чего затраты не оправдываются получаемым результатом.

Кроме дубящих фиксажей с квасцами известны также дубящие фиксажи с формалином.

Дубящий фиксаж с формалином применяется в случае необходимости очень сильного дубления эмульсионного слоя. В фиксаже с формалином сульфит натрия в раствор не добавляется, поскольку он вступает в реакцию с формальдегидом, в результате которой выделяется щелочь:



Быстрые фиксажи содержат тиосульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, который фиксирует быстрее, чем тиосульфат натрия. Но тиосульфат аммония дорог и непрактичен из-за сильной гигроскопичности. Обычно быстрый фиксаж готовят с добавлением раствора хлористого аммония к раствору тиосульфата натрия. Происходит обменная реакция:



Реакция до конца не идет. Все четыре вещества присутствуют в растворе.

Быстрые фиксажи наиболее эффективны при фиксировании негативных фотоматериалов, содержащих йодистое серебро. По мере накопления в растворе ионов йода

активность его быстро падает. После обработки фотоматериала в быстром фиксаже требуется более продолжительная промывка для тщательного вымывания серебротиосульфатной комплексной соли аммония, которая менее устойчива на свету, чем аналогичная соль натрия. Таким образом, эффект скорости становится сомнительным.

В табл. 9 дана рецептура фиксирующих растворов по основным перечисленным группам.

§ 34. Скорость, продолжительность фиксирования и истощение фиксирующего раствора

Скорость фиксирования зависит от многих факторов.

Мелкозернистые фотоматериалы фиксируются быстрее, чем крупнозернистые, так как чем мельче кристаллы, тем больше поверхность соприкосновения их с раствором.

Чем тоньше эмульсионный слой и чем интенсивнее перемешивание, тем выше скорость фиксирования.

Повышение температуры способствует увеличению скорости фиксирования, но имеется опасность потери механической прочности эмульсионного слоя. Наилучший температурный режим лежит в пределах $16 \div 22^\circ\text{C}$.

Продолжительность фиксирования определяется по времени осветления эмульсионного слоя, по исчезновению мутности, обусловливаемой присутствием в слое галогенида серебра. Осветление еще не означает окончания процесса фиксирования, так как в слое имеется около 10% галогенида серебра. Фиксирование считается законченным, если фотоматериал находится в растворе удвоенное время с момента наступления осветления. Например, мутность исчезла через 3 мин после погружения фотоматериала в раствор. Значит, нормальное время фиксирования при данных условиях (температура, интенсивность перемешивания) для этого фотоматериала составляет 6 мин.

По мере использования фиксажа активность его падает. Принято считать, что увеличение времени осветления на $\frac{1}{3}$ по сравнению со свежим раствором является пределом для использования фиксирующего раствора.

Прибавление к раствору бисульфита и квасцов уменьшает количество фотоматериала, которое может быть отфиксировано по сравнению с фиксированием в чистом растворе тиосульфата натрия. Быстроработающие фиксажи также скорее истощаются.

Таблица 9

Рецептура фиксирующих растворов

Наименование вещества и его химическая формула	Простой	Кислый	Кислый	Слабо- кислый	Дубящий кислый	Дубящий слабо- кислый	Быстрый кислый
Трисульфат натрия кристаллический $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	250 г	250 г	250 г	250 г	250 г	250 г	200 г
Хлористый аммоний NH_4Cl	—	—	—	—	—	—	50 г
Сульфит натрия Na_2SO_3	—	25 г	10 г	25 г	15 г	—	—
Метабисульфит калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	—	—	30 г	—	—	—	20 г
Серная кислота (10%-ный раствор) H_2SO_4	—	50 мл	—	—	—	—	—
Уксусная кислота, концентрированная	—	—	—	—	16 мл	—	—
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}=$							
Борная кислота H_3BO_3	—	—	—	25 г	8 г	8 г	—
Алюмокалиевые квасцы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	15 г	—	—
Формалин (40%-ный раствор формальде- гида) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=$	—	—	—	—	—	30 мл	—
Вода до pH раствора (ориентировочно)	1 л 8÷9	1 л 5	1 л 5	1 л 6÷6,5	1 л 4÷4,5	1 л 6,5	1 л 5

С точки зрения самого экономичного использования фиксажа следует придерживаться старого правила фиксирования в двух растворах. В 1-м растворе фотоматериал находится до момента полного осветления, а во 2-м — все остальное время.

Во 2-м свежем растворе интенсивнее вымываются раствором тиосульфата комплексные соли серебра, так как избыток тиосульфата способствует образованию легко-растворимых серебряно-тиосульфатных комплексов.

Самая лучшая промывка после фиксирования — это «промывка» в свежем растворе тиосульфата натрия.

Последующая промывка в воде проходит легко и быстро, потому что из слоя должна быть удалена только легко-растворимая соль тиосульфата натрия. Так проводят фиксирование фотоматериалов для архивного хранения.

Цвет и мутность фиксажа являются критерием для определения его пригодности. Легкое помутнение и слабо-желтая окраска указывают на начало истощения раствора.

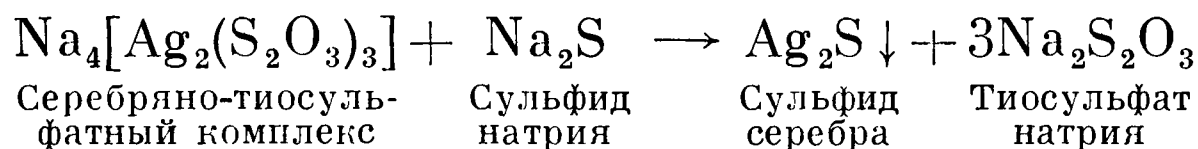
Простейший способ определения пригодности бывшего в употреблении раствора заключается в пробе на действие света. Каплю фиксажа наносят на белую фильтровальную бумагу и выставляют на прямой солнечный свет. Если пятно побуреет, то фиксажем лучше не пользоваться.

Также не рекомендуется пользоваться одним и тем же раствором для фиксирования негативов и позитивов из-за наличия вредных йодидов в растворе после фиксирования негативных фотоматериалов. Ионы йода в растворе увеличивают ослабляющее действие фиксажа, особенно на фотобумаги.

§ 35. Химия извлечения серебра из фиксирующих растворов

На построение фотографического изображения расходуется в среднем около 20% серебра, содержащегося в светочувствительном слое. Остальная часть серебра практически переходит в фиксирующий раствор. В 1 л использованного фиксажа обычно содержится от 2 до 7 г серебра. Серебро является драгоценным металлом, поэтому выливать в канализацию отработанный фиксаж нельзя. Серебро можно извлечь из раствора либо переводом его в труднорастворимую соль Ag_2S , либо восстановлением до металлического при помощи активного восстановителя.

Осаждение труднорастворимой соли сульфида серебра производят после предварительного подщелачивания раствора фиксажа едкой щелочью с целью последующей нейтрализации сероводорода H_2S , который выделяется при осаждении серебра сульфидом натрия. К щелочному раствору фиксажа постепенно приливают при постоянном помешивании 20%-ный раствор сульфида натрия Na_2S . Сульфид натрия, реагируя с комплексной солью серебра, образует труднорастворимую соль серебра Ag_2S , которая выпадает в осадок. В общем виде реакция сульфидного способа осаждения серебра протекает по уравнению:



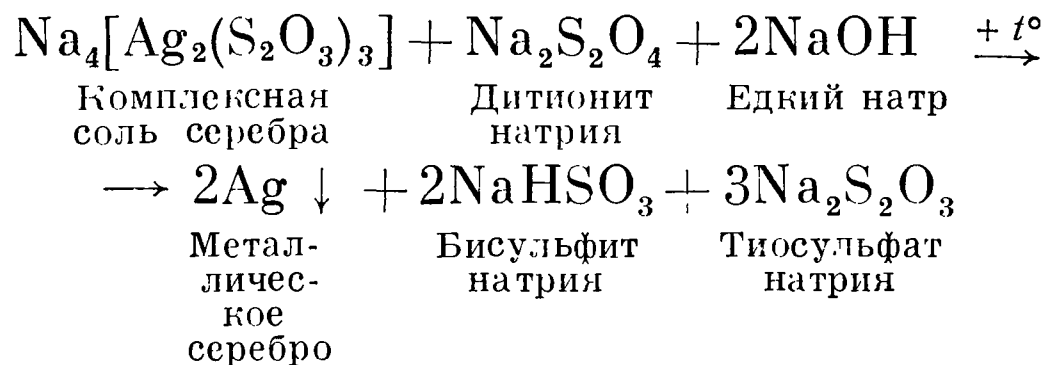
Через сутки после отстаивания на дне сосуда осаждается сульфид серебра. Осадок содержит около 87% серебра.

Сульфидный метод осаждения серебра очень прост, но имеет один недостаток: процесс осаждения сопровождается неприятным запахом.

Другой способ заключается в восстановлении серебра до металлического с помощью активного восстановителя — дитионита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Раствор кислого фиксажа предварительно подщелачивают содой до $\text{pH}=7-8$, после чего добавляют дитионит натрия. Необходимо подогревание раствора. Выпавший осадок почти на 100% состоит из металлического серебра. На 1 л отработанного фиксажа добавляют не менее 20 г безводной соды и 20 г дитионита натрия. Это наиболее эффективный способ регенерации серебра в непроизводственных условиях.

Реакция восстановления серебра из щелочного раствора отработанного фиксажа, по-видимому, протекает по следующей схеме:



Осадок высушивают и сдают государству в установленном порядке.

Особенности обработки фотобумаг и вспомогательные операции

§ 36. Химико-фотографическая обработка фотобумаг

Конечной целью фотографирования является *п о з и т и в н о е* изображение на фотобумаге. Изображение на фотобумаге называется *ф о т о о т п е ч а т к о м*. В процессе печатания фотобумагу экспонируют, проявляют, фиксируют, промывают и сушат. С химической точки зрения позитивный процесс аналогичен негативному, но имеет свои особенности.

Характерной особенностью изображения, рассматриваемого на фотоотпечатке, является то, что свет, падающий на фотоотпечаток, дважды проходит через фотографическое изображение. Сначала свет проходит через изображение, потом отражается от подложки и вторично проходит через изображение, прежде чем оценивается глазом.

Белизна зависит от свойств подложки, а максимальное почернение — от структуры поверхности фотобумаги. В связи с этим оптические свойства фотобумаг довольно ограничены в яркостном отношении и уступают фотоматериалам на прозрачной подложке.

Максимальная оптическая плотность почернения фотобумаг из-за рассеяния при отражении от их поверхности зависит от структуры поверхности фотобумаги. Она больше у глянцевых фотобумаг и меньше у матовых (рис. 16).

Соответственно и интервал оптических плотностей у глянцевых фотобумаг больше, чем у матовых. Поэтому фотоотпечатки на глянцевых фотобумагах выглядят контрастнее, чем на матовых, при всех прочих равных условиях.

Высококачественное позитивное изображение на фотобумаге должно иметь предельно темные и почти совершенно светлые участки изображения. Поэтому при печат-

тании на фотобумагу желательно использовать весь возможный интервал оптических плотностей, т. е. всю характеристическую кривую фотобумаги. Это значит, что эмульсия должна проявляться полностью до конца.

Недопроявление весьма нежелательно, потому что получается серое, малоконтрастное изображение, часто пятнистое, с неприятным оттенком.

Если учесть, что все фотобумаги проявляются быстро, то практически нет возможности регулировать контраст изображения изменением времени проявления. В про-

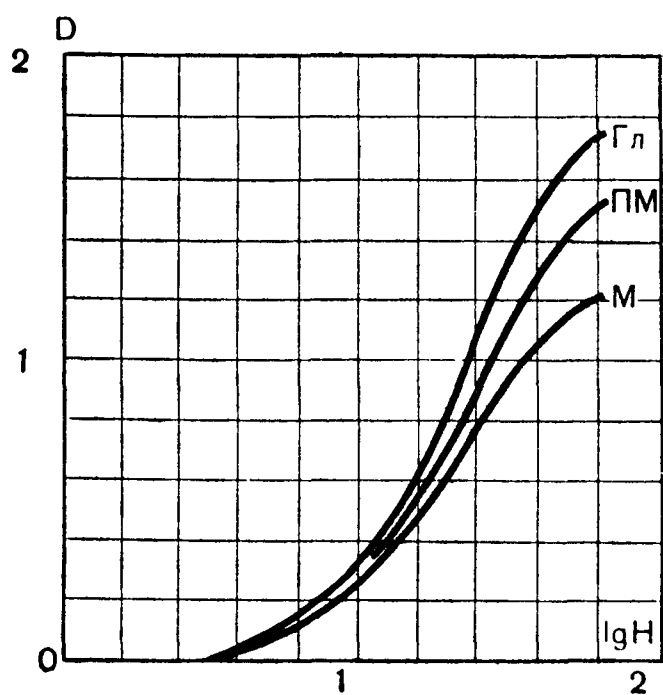


Рис. 16. Характеристические кривые одной и той же светочувствительной эмульсии на глянцевой (Гл), полуматовой (ПМ) и матовой (М) фотобумагах

явителях типа № 1 полное проявление происходит примерно за 2 мин. При дальнейшем проявлении фотобумаги в течение нескольких минут характеристическая кривая фотобумаги почти без изменения формы смещается параллельно самой себе в сторону меньших экспозиций, т. е. происходит рост светочувствительности фотобумаги без изменения ее контрастности (рис. 17).

Известно, что проявленный полностью фотоматериал имеет максимальное значение контраста. Дальнейшее уве-

личение времени проявления ведет к снижению контраста за счет роста вуали. Вуаль же на фотоотпечатках недопустима, поэтому ее следует убирать всеми известными способами. Даже самая незначительная вуаль ухудшает рассматриваемое изображение на фотоотпечатке. Вследствие этого совершенно нецелесообразно чрезмерно длительно проявлять фотобумагу.

Обычно изображение начинает появляться через полминуты после погружения фотобумаги в проявитель.

Если изображение не появляется в течение 1 мин, значит экспозиция слишком мала. Если изображение появляется быстро и сразу по всей площади позитива как в тенях, так и в светах, то экспозиция слишком велика. В таких случаях экспозицию следует менять в 2—4 раза по сравнению с предыдущей.

Наилучшим неактивным лабораторным освещением

является желто-зеленое *, которое обеспечивает наибольшую видимость и наименьшее утомление глаз при наблюдении, а также позволяет правильно оценить контраст изображения.

Если же лабораторное освещение красное, то правильно экспонированный фотоотпечаток выглядит переэкспонированным.

Промежуточную промывку фотобумаг лучше всего проводить в кислом останавливающем растворе, но можно и в проточной воде или в кювете с большим объемом воды.

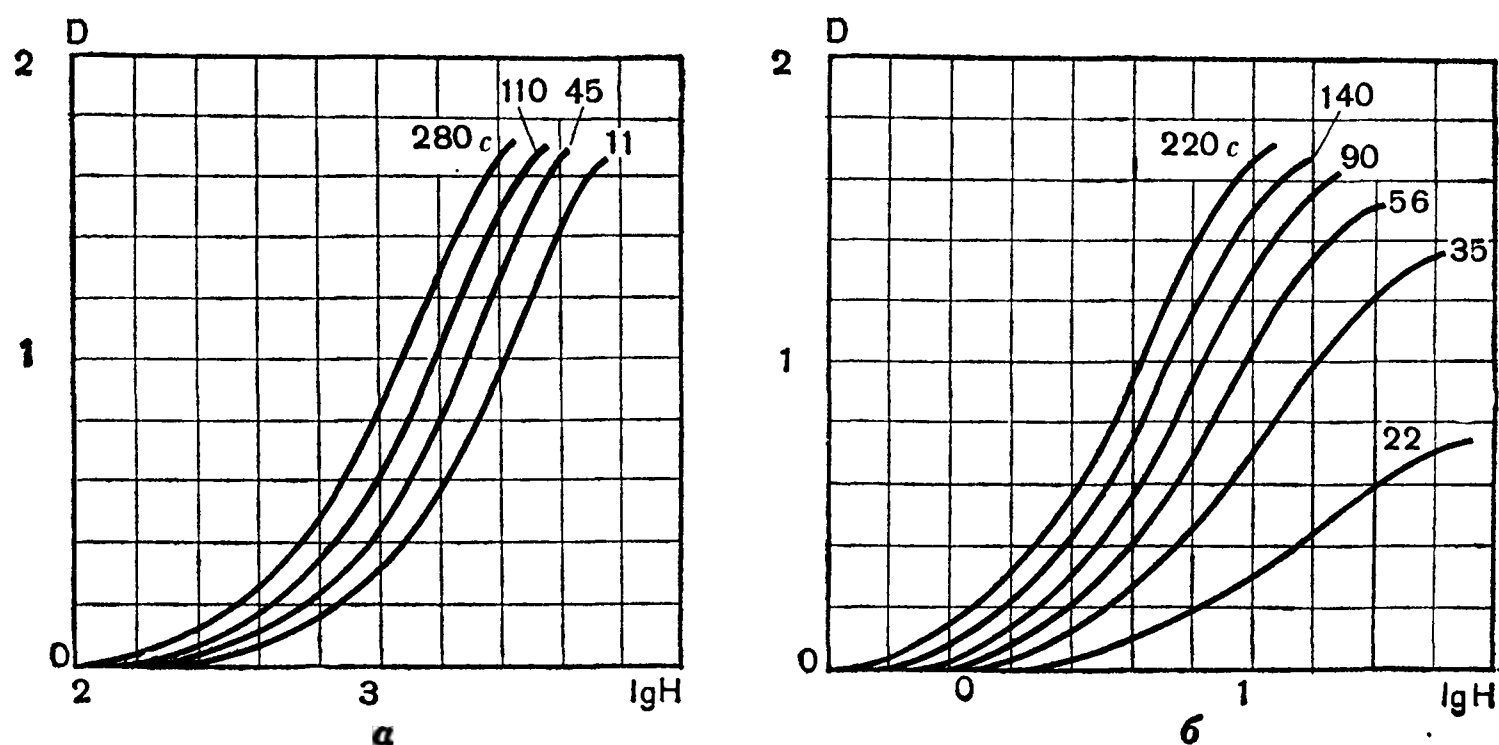


Рис. 17. Изменение формы и положения характеристической кривой хлоросеребряной (а) и бромосеребряной (б) фотобумаг с изменением продолжительности проявления

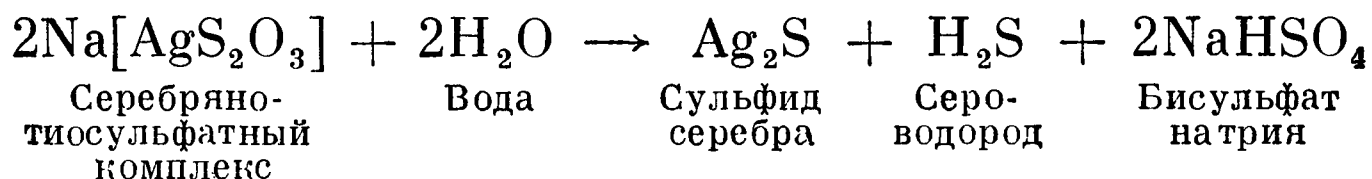
Хлоросеребряные фотобумаги целесообразно промывать только в кислом останавливающем растворе во избежание появления пятен на фотоотпечатках. Продолжительность промежуточной промывки около 1 мин.

Фиксирование лучше проводить в двух растворах и не дольше, чем это необходимо. Длительное нахождение фотобумаги в фиксирующем растворе губительно отражается не только на качестве изображения (растворение серебряного изображения в светах), но сказывается и на последующей его сохранности. Чем дольше находится фотобумага в фиксаже, тем большее количество серебрянотиосульфатных комплексов и тиосульфата натрия адсорбируется на волокнах бумажной основы, тем труднее отмываются они при последующей, даже самой интенсивной и длительной промывке. По прошествии же некоторого

* Светофильтр № 113.

времени появляются рыжие пятна как результат разложения серебряно-тиосульфатных комплексов.

Например, плохо растворимый серебряно-тиосульфатный комплекс $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ при участии влаги воздуха разлагается с образованием сульфида серебра:



Поэтому к фиксированию фотобумаг следует относиться очень внимательно. По возможности заканчивать фиксирование надо в свежем фиксаже. Для ускорения процесса требуется постоянное перемешивание раствора или перекладывание фотобумаги, причем нельзя допускать их слипания.

Позитивные эмульсии фиксируются намного быстрее, чем эмульсии негативных материалов, потому что они мелкозернистые. Так, хлоросеребряные фотобумаги в свежем фиксаже полностью фиксируются за 30 с. В обычной же практике рекомендуется время фиксирования 5—10 мин, поскольку обрабатывается много отпечатков, а фиксаж в процессе работы истощается.

В 1 л кислого фиксажа можно обработать не больше 100—150 листов 9×12 см. Чтобы получить хорошие стабильные результаты, рекомендуется пользоваться двумя-тремя фиксажными ваннами, т. е. стараться заканчивать фиксирование в свежем растворе. В этом случае общая продолжительность обработки не превышает 5 мин, а количество отфиксированных листов 9×12 см может быть доведено до 500 в 1 л раствора.

§ 37. Определение экспозиции при печатании и подбор фотобумаги к негативу

Хороший фотоотпечаток, как правило, имеет максимальные и минимальные оптические плотности с полной проработкой полутонов. Причем проработка деталей изображения как в тенях, так и в светах должна быть также хорошей.

Если отсутствует проработка деталей изображения в светах или тенях, например фактура белой ткани не видна или на черном костюме не заметно ни одной складки, то такой фотоотпечаток нельзя назвать доброкачественным с технической точки зрения.

Установлено, что человеческий глаз не различает в светах деталей изображения с разницей в оптических плотностях меньших чем 0,02. Следовательно, если плотность подложки фотобумаги принять за нулевую, то минимальное почернение, которое может быть замечено глазом, будет иметь плотность 0,02. Таким образом, самая яркая часть изображения на фотоотпечатке должна иметь оптическую плотность не менее 0,02.

Установлено также, что в глубоких тенях на изображении глаз не различает разницы в оптических плотностях меньших чем 0,1. Таким образом, глаз начинает различать детали темного изображения с оптической плотностью меньше максимальной на 0,1. Значит, самая темная часть изображения на фотоотпечатке должна иметь оптическую плотность $D_{\text{макс}} - 0,1$. В дальнейшем эту плотность будем называть к р и т и ч е с к о й.

Значения максимальных оптических плотностей для каждого типа фотобумаг известны. Для глянцевых фотобумаг максимальная оптическая плотность лежит в пределах $1,7 \div 1,8$, для матовых — $1,2 \div 1,4$.

Соответственно п о л е з н ы й и н т е р в а л о п т и ч е с к и х п л о т н о с т е й, используемый для образования изображения на фотобумаге, практически на 0,1 меньше полного интервала плотностей из-за пониженной контрастной чувствительности глаза в тенях. Полезному интервалу оптических плотностей соответствует п о л е з н ы й и н т е р в а л э к с п о з и ц и й, выражаемый в логарифмических единицах.

Рассматривая форму характеристической кривой фотобумаги, нетрудно заметить, что для построения изображения используется практически вся кривая — начальный, средний и конечный участки.

Если экспозицию для получения едва заметного почернения на фотобумаге принять за единицу, а экспозицию для максимального почернения — в 10 раз большую, то п о л н ы й и н т е р в а л э к с п о з и ц и й, т. е. отношение большей экспозиции к меньшей, составит 10 : 1. Чем меньше это отношение, тем контрастнее фотобумага, чем больше отношение, тем мягче фотобумага. Например, интервал экспозиций для самых контрастных фотобумаг составляет 2 : 1, а для самых мягких — 60 : 1.

Отсюда становится ясно, что для печатания с мало-контрастного негатива (с малым перепадом плотностей в изображении) следует брать фотобумагу, имеющую

малый полезный интервал экспозиций, с тем чтобы на позитиве получалась полная гамма полутонов — от светлого до самого темного. Наоборот, для печатания с контрастного негатива (с большим перепадом плотностей в изображении) следует брать фотобумагу, имеющую большой полезный интервал экспозиций.

Таблица 10

Классификация фотобумаг по полезному интервалу экспозиций

Группа фотобумаг по контрастности	Номер фотобумаги	Полезный интервал экспозиций	
		отношение (крат.) $\frac{H_{\text{макс}}}{H_{\text{мин}}}$	$\lg \frac{H_{\text{макс}}}{H_{\text{мин}}}$
Мягкие	1	40—63	1,6—1,8
	2	20—32	1,3—1,5
Нормальные	3	12—16	1,1—1,2
	4	8—10	0,9—1,0
Контрастные	5	5—7	0,7—0,8
	6	3—4	0,5—0,6
Особоконтрастные	7	До 2,5	До 0,4

В табл. 10 приведены величины полезных интервалов экспозиций как в абсолютных значениях отношений максимальной экспозиции к минимальной, так и в логарифмических единицах для семи номеров фотобумаг.

Интервал экспозиций не зависит от структуры поверхности фотобумаги. Структура поверхности фотобумаги оказывает существенное влияние на контраст изображения, или на так называемую «сочность», за счет различия в интервале плотностей на фотоотпечатках, хотя проработка деталей в светах и тенях практически не изменяется.

Так как модулятором интервала экспозиций при печатании является негатив, то интервал плотностей негатива и интервал экспозиций, создаваемый им, полностью соответствуют друг другу в числовых величинах. Поскольку значения интервалов плотностей и экспозиций выражаются в логарифмических единицах, для получения высококачественного позитива требуется выполнение равенства интервала плотностей негативного изображения полез-

ному интервалу экспозиций фотобумаги. Эта зависимость графически показана на рис. 18.

С целью лучшего восприятия график с характеристической кривой негативного материала повернут вокруг начала координат на 90° против часовой стрелки. График с характеристической кривой фотобумаги размещен ниже таким образом, чтобы под минимальной плотностью негативного изображения $D_{\text{мин}}$ был расположен участок характеристической кривой фотобумаги с критической плотностью $D_{\text{макс}} - 0,1$.

Получение критической плотности при печатании по минимальной плотности негатива — основное правило, которое надо выполнять. Исключение могут составлять изображения, в которых отсутствуют максимальные почернения, например фактура белой ткани или пейзаж в тумане.

Экспозицию при печатании следует определять по наиболее прозрачному участку негативного изображения методом проб. Например, на негативном изображении белого теплохода самым прозрачным участком можно считать изображение под палубным тентом (рис. 19). Делая пробные выдержки (1, 2, 4, 8, 16 с и т. д.), находят такую минимальную критическую экспозицию, когда следующие за ней бóльшие не отличаются по плотности изображения от предыдущей. Так, в нашем примере при выдержках 1 и 2 с изображение под палубным тентом серое и темно-серое, а при выдержках 4, 8 и 16 с — одинаково черное. Значит, критическая экспозиция будет соответствовать выдержке 4 с.

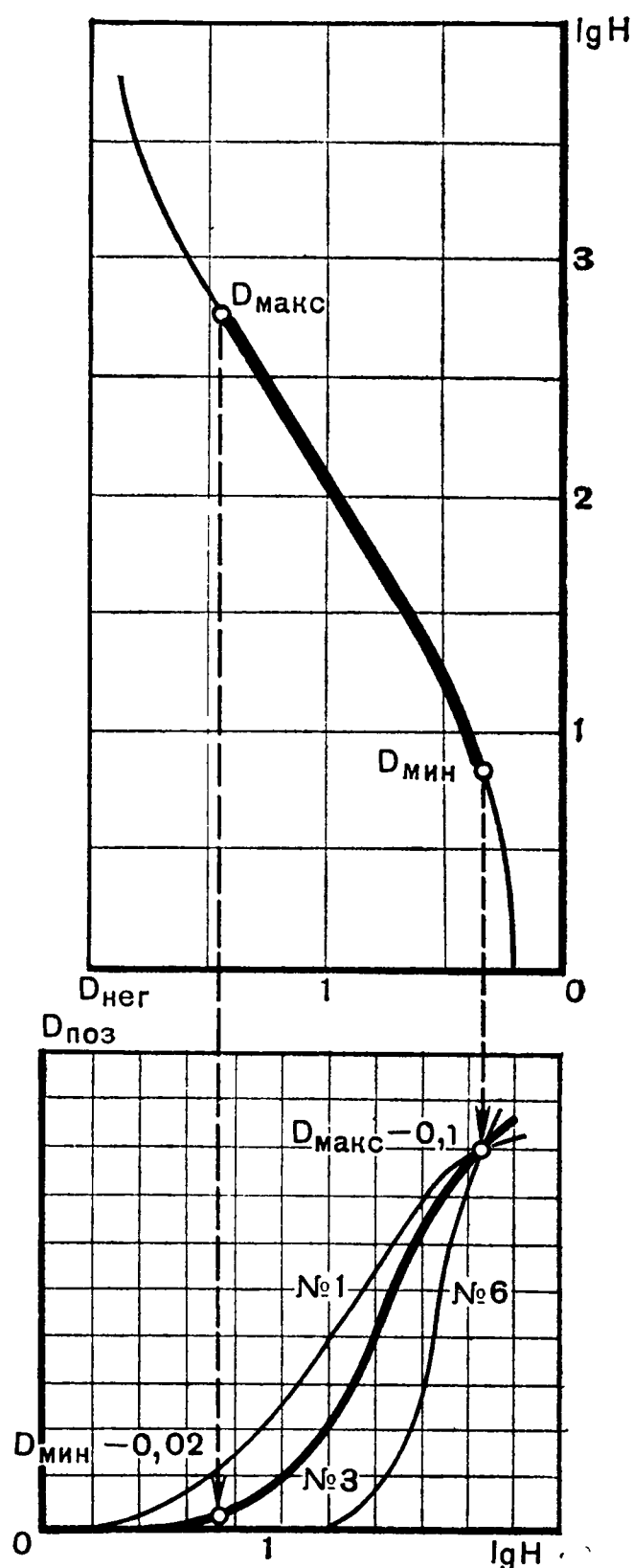


Рис. 18. Условие соответствия полезного интервала экспозиций фотобумаги интервалу плотностей негативного изображения для получения доброкачественного позитива (жирные кривые): № 1, № 3 и № 6 — соответственно мягкая, нормальная и контрастная фотобумаги

После определения критической экспозиции по минимальной плотности негатива следует обратить внимание на проработку деталей изображения в светах.

Если изображение в светах серое, то надо брать фотобумагу более контрастную. Причем, чем плотнее изображение в светах, тем контрастнее следует выбирать фотобумагу в сравнении с пробной (рис. 20).

Напрашивается вполне закономерное решение: взять выдержку при печатании меньшую, но этого нельзя де-



Рис. 19. Определение критической экспозиции при печатании по минимальной плотности негативного изображения: а — 2 с; б — 4 с; в — 8 с. Методом пробных экспозиций определена минимальная экспозиция (критическая) для получения максимальной плотности при 3-мин проявлении. В нашем примере критическая экспозиция соответствует выдержке 4 с. Черная полоса — поле сравнения — соответствует $D_{\text{макс}}$ фотобумаги

лать, так как темные предметы будут нереально светлыми. Фотоотпечаток будет малоконтрастным, вялым, т. е. это наглядный пример нарушения определения экспозиции по критерию.

На графиках рис. 18 (см. стр. 133) видно, что интервал экспозиций фотобумаги № 1 больше интервала плотностей негативного изображения.

Если же света на пробном фотоотпечатке совершенно белые, то следует брать фотобумагу более мягкую. В случае же большей выдержки мы добьемся проработки деталей в светах и совершенно потеряем детали в тенях изображения. Опять нарушен экспозиционный критерий при печатании.

Из графиков на рис. 18 видно, что интервал плотностей негатива больше интервала экспозиций фотобумаги № 6. Фотобумага не в состоянии воспроизвести широкий интервал экспозиций, даваемый негативом, фотоотпечаток будет недоброкачественным.

Преимущество предлагаемого способа подбора фотобумаги к негативу в том, что даже при отсутствии измерительных приборов любой начинающий фотограф может быстро освоить технику печатания, руководствуясь двумя правилами:

1) определением минимальной экспозиции для получе-



Рис. 20. Подбор номера фотобумаги по контрасту. Проработка деталей изображения в светах контролируется после определения критической экспозиции. Продолжительность проявления проб 2 мин. Черная и белая полосы — поля сравнения — соответствуют $D_{\text{макс}}$ и D_0 фотобумаги: а — света без проработки — требуется более мягкая фотобумага; б — света нормально проработаны — фотобумага подобрана правильно; в — света слишком темные — требуется более контрастная фотобумага

ния критической плотности на фотоотпечатке по минимальной плотности негатива;

2) подбором номера контраста фотобумаги в зависимости от проработки деталей в светах. При отсутствии проработки в светах брать фотобумагу более мягкой градации. При серых светах использовать фотобумагу более контрастную.

Проявлять фотобумагу следует не менее 2 мин.

При определении минимальной экспозиции для получения максимального почернения проявлять пробу целесообразно несколько больше, например 3 мин. Это рекомендуется делать из тех соображений, что при 2-мин проявлении максимальное почернение будет находиться

в зоне критической плотности и, кроме того, остается запас времени для более тщательного допроявления изображения в светах.

§ 38. Типы фотобумаг

Светочувствительные эмульсии для фотобумаг в большинстве случаев готовят из бромистого серебра, хлористого серебра, смеси бромистого и хлористого серебра, а также смеси йодистого серебра с хлористым или всех трех солей вместе.

Химическая природа эмульсии предопределяет свойства фотобумаги, тональность изображения, способность передачи полутонов в светах и тенях.

Кроме типа эмульсии, контраста, структуры поверхности фотобумаги подразделяются по плотности подложки на тонкие и картонные.

Бромосеребряные фотобумаги отличаются наибольшей светочувствительностью и наибольшей вуалеустойчивостью. Тон изображения нейтрально-черный. Нормальное время проявления — около 2 мин, но фотобумага может находиться в проявляющем растворе без заметного роста вуали до 10 мин. Бромосеребряные фотобумаги наиболее универсальные и выпускаются всеми фирмами в широком ассортименте как по степени контраста, так и по разнообразию типов подложек, по плотности, структуре и цвету.

В названии фотобумаг этой группы присутствует слово «бром»: «Фотобром», «Унибром». Бумаги «Фотобром» отличаются от «Унибром» большей скоростью проявления и максимальной плотностью за счет большей дисперсности светочувствительных зерен. Соответственно истощаемость проявляющих растворов при обработке бумаги «Фотобром» меньшая.

Хлоросеребряные фотобумаги отличаются превосходной детализирующей способностью за счет характерной формы характеристической кривой и большой скоростью проявления. Недостатком хлоросеребряных фотобумаг в сравнении с бромосеребряными является меньшая светочувствительность и меньшая вуалеустойчивость. Фотобумага требует свежих и чистых растворов для получения хороших черных тонов. Хлоросеребряные бумаги очень чувствительны к бромиду, и, поскольку количество его увеличивается в проявителе по мере обработки каждого

последующего листа фотобумаги, необходимо чаще менять раствор. Также чрезвычайно важно следить за тем, чтобы в раствор проявителя не попали следы фиксажа, так как тиосульфат оказывает заметное влияние на цвет изображения, ухудшая его.

Тон проявленного изображения черный. Чтобы получить сине-черный тон, рекомендуется добавить в проявитель бензотриазол.

Несмотря на то, что светочувствительность хлоросеребряной фотобумаги меньше, чем у бромосеребряной в среднем в 6—10 раз, тем не менее вполне возможна проекционная печать. В этом случае требуется источник света большей интенсивности. Но перечисленные недостатки хлоросеребряных фотобумаг компенсируются превосходным качеством изображения на фотоотпечатках. Фотобумага очень хороша при печатании с малоконтрастных негативов.

Отечественная хлоросеребряная фотобумага известна под названием «Фотоконт». Ее светочувствительность в несколько раз выше, чем у лучших зарубежных образцов.

Характеристические кривые хлоросеребряной и бромосеребряной фотобумаг имеют отличительные особенности. У хлоросеребряной фотобумаги начальный участок характеристической кривой пологий и протяженный, с постепенным переходом в довольно крутой средний участок, часто без прямолинейной зоны. Конечный участок очень небольшой и достаточно крутой. Такая форма характеристической кривой хлоросеребряной фотобумаги позволяет получать сочные фотоотпечатки с тонкой передачей полутонов в светах, где глаз хорошо различает нежные переходы светотени. В то же время в тенях, где глаз менее чувствителен, необходим большой контраст изображения, что и имеет место у хлоросеребряной фотобумаги при крутой форме характеристической кривой

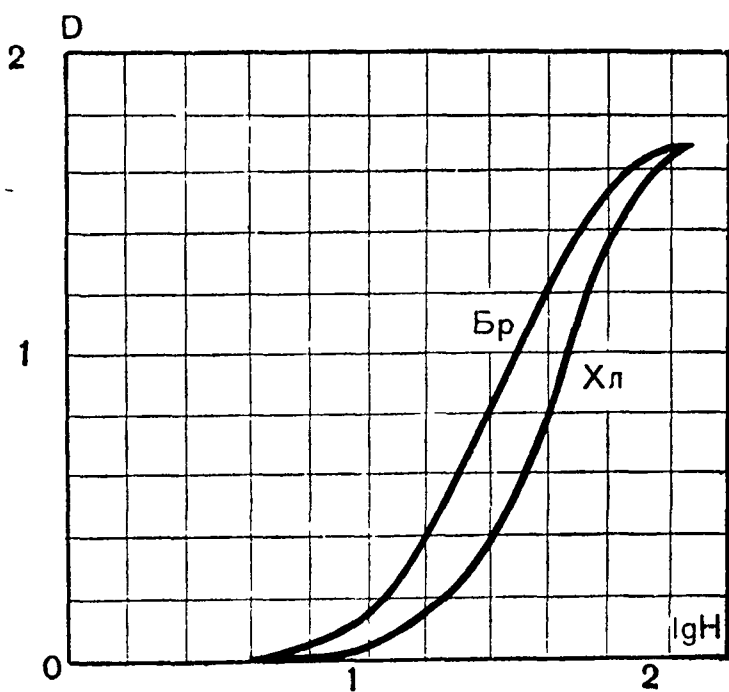


Рис. 21. Характеристические кривые, показывающие разницу в форме кривых хлоросеребряной (Хл) и бромосеребряной (Бр) нормальных фотобумаг с одинаковым полезным интервалом экспозиций

в области больших экспозиций (в тенях) и коротким конечным участком (рис. 21). Бромосеребряная фотобумага, напротив, имеет более выраженный прямолинейный участок в средней части характеристической кривой, более пологий, постепенно изгибающийся конечный участок и менее пологий начальный участок.

Характеристические кривые хлоробромосеребряных фотобумаг занимают промежуточное положение и изменяют свою форму в зависимости от преобладания хлористого или бромистого серебра. Отличительной особенностью хлоробромосеребряных фотобумаг является тепло-черный тон изображения с коричневым оттенком, особенно заметным на кремовой подложке. К фотобумагам этого типа относятся «Бромпортрет», «Контабром» и «Новобром».

Йодохлоросеребряные и йодохлоробромосеребряные фотобумаги замечательны тем, что при обработке дают изображения с характерным зеленоватым оттенком. Недостаток этих фотобумаг в очень низкой светочувствительности. Фотобумаги этого типа известны под названием «Йодоконт».

Выбор фотобумаги по типу эмульсии, структуре поверхности и плотности подложки предопределяется прежде всего целевым назначением фотоотпечатка.

Цветовой тон изображения должен соответствовать содержанию. Выбор того или иного тона зависит от вкуса фотографа.

Сюжеты научно-технического содержания, снежные пейзажи, а также снимки, предназначенные для последующего репродуцирования, рекомендуется делать на фотобумагах, дающих нейтрально-черное изображение на белой подложке.

Портреты, архитектуру, летние пейзажи, море, натюрморты предпочтительнее воспроизводить на фотобумагах, дающих тепло-черные тона изображения, которые могут быть подчеркнуты кремовым цветом подложки.

Натюрморты, растительный мир, пейзажи и прочие сюжеты, по художественному замыслу требующие зеленого оттенка, можно печатать на йодосеребряных фотобумагах.

Структура поверхности фотобумаги подбирается в соответствии с содержанием и настроением изображения. Так, например, снимки научно-технического характера, архитектурные, пейзажные предпочтительнее печатать на фотобумагах с г л я н ц е в о й или п о л у г л я н ц е-

в о й структурой поверхности. Глянцевые фотобумаги полнее передают детали изображения в тенях и светах. Особенно важно печатать на глянцевых фотобумагах отпечатки малого формата.

М а т о в ы е и т и с н е н ы е (сатинированные) поверхности фотобумаг подходят для портретов, натюрмортов, пейзажей с определенным настроением.

Фотобумаги с тисненными поверхностями предпочтительнее для больших увеличений.

Матовые фотобумаги легче поддаются ретуши.

Репродукции штриховых оригиналов и текстов также хорошо смотрятся на матовых фотобумагах. Кроме того, на таких репродукциях можно делать пометки карандашом, пастой шариковых ручек, что исключено на глянцевых фотобумагах.

Плотность подложки выбирается в соответствии с назначением снимка. Тонкая подложка предпочтительна для фотоотпечатков, которые будут наклеивать в альбом, на картон или на другую основу. Картонная подложка требуется для открыток, где прежде всего необходима механическая прочность, а также для больших увеличений.

§ 39. Промежуточные промывки и останавливающие растворы

В процессе химико-фотографической обработки фотоматериалов большое практическое значение имеют промежуточные промывки, назначение которых сводится к уменьшению заноса веществ из предыдущего раствора в следующий.

С химической точки зрения промывка представляет собой сложный процесс, зависящий от целого ряда факторов.

На скорость промывки влияют перемешивание, температура и рН промывной воды, содержание в ней различных солей, а также задубленность желатинового слоя и толщина его.

В черно-белом процессе обработки фиксирующий раствор используется экономичнее, если после проявления применяется кислая промежуточная промывка. Тем самым нейтрализуется щелочь проявителя, имеющаяся в слое, и останавливается проявление. В результате этого в фиксирующий раствор заносится меньше щелочи и он дольше

сохраняет свои кислотные свойства. В случае применения простого фиксажа кислая промежуточная промывка весьма желательна для предупреждения восстановления серебра и осаждения его в слое в высокодисперсном состоянии (дихроическая вуаль).

Для приготовления кислого раствора, или так называемого *останавливающего раствора*, обычно применяют растворы слабых кислот или кислых солей многоосновных кислот.

Например, останавливающий раствор можно приготовить из уксусной кислоты — 1÷3%-ный раствор, из метабисульфита калия — 3÷8%-ный раствор.

Продолжительность обработки в кислых останавливающих растворах колеблется в пределах 10÷30 с.

§ 40. Окончательная промывка фотоматериалов

Любая промывка водой преследует цель удаления из эмульсионного слоя веществ, мешающих проведению тех или иных процессов обработки или препятствующих длительному сохранению изображения.

При недостаточной промывке в воде после фиксирования изображение с течением времени изменяет цвет и покрывается пятнами вследствие разложения оставшихся в слое комплексных солей серебра.

Скорость промывки зависит от многих обстоятельств.

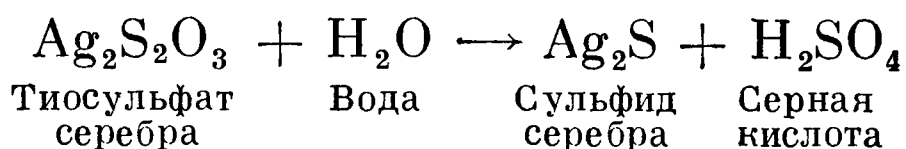
Разрушение пограничного слоя интенсивным перемешиванием способствует повышению скорости промывки, причем в большей степени для тонкослойных фотоматериалов.

Чем быстрее (чаще) сменяется промывная вода, тем ниже концентрация отмываемого вещества у поверхности эмульсионного слоя и тем быстрее идет его удаление.

На процесс окончательной промывки фотоматериала существенное влияние оказывает предыдущий процесс фиксирования. Если использовался истощенный раствор, то даже при самой интенсивной и длительной промывке все комплексные соли серебра не могут быть удалены. Это происходит вследствие ряда причин.

По окончании фиксирования в системе эмульсионный слой + раствор имеются (условно) две соли: тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и растворимый серебряно-тиосульфатный комплекс $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Если фотоматериал перенести в сосуд с водой, то начинается диффузия растворимых солей из эмульсионного слоя в воду до наступления равновесного состояния. При этом в первую очередь будет диффундировать более подвижный анион $S_2O_3^{2-}$, чем сложный анион серебра $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Но этот сложный анион серебра существует только при избытке анионов тиосульфата $S_2O_3^{2-}$. При недостаточной концентрации последних серебряно-тиосульфатные анионы переходят в труднорастворимую комплексную соль $Na[Ag(S_2O_3)]$, а затем в нерастворимую соль $Ag_2S_2O_3$. Нерастворимый тиосульфат серебра уже не будет вымываться из слоя, а при хранении разложится с выделением сульфида серебра Ag_2S по уравнению:



В другом случае отфиксированный в истощенном растворе фотоматериал переносят в свежий фиксирующий раствор. В эмульсионном слое и фиксаже имеются анионы $S_2O_3^{2-}$. Значит, система эмульсионный слой + раствор неравновесна в отношении сложного аниона серебра $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Из этого слоя в фиксаж диффундирует только сложный анион серебра. Таким образом, свежий фиксаж вымывает комплексные соли серебра, которые невозможно полностью удалить промывкой в воде. Когда обработка свежим фиксажем заканчивается, то фотоматериал переносят в воду, где тиосульфат натрия довольно легко переходит из эмульсионного слоя в промывную воду.

Оптимальная температура промывной воды лежит в пределах $14-20^\circ C$. При понижении температуры из-за уменьшения набухания сужаются межмицеллярные каналы * и затрудняется движение отмываемых частиц в них. При температуре больше $20^\circ C$ набухание эмульсионного слоя возрастает, длина межмицеллярных каналов сильно увеличивается, и это сказывается в конечном итоге на скорости диффузии. При промывке сильно задубленных слоев скорость промывки с повышением температуры возрастает, так как слой сильно не набухает.

Эффективно увеличивают скорость промывки электролиты, содержащиеся в промывной воде. Например, ис-

* М е ж м и ц е л л я р н ы е к а н а л ы — пространства в студне желатины, по которым осуществляется движение растворов. При повышении температуры диаметр их увеличивается. С увеличением степени набухания увеличивается протяженность их.

пользование морской воды или, еще лучше, 2%-ного раствора сульфита натрия дает значительный эффект. Так, промывка в пресной воде в течение 1 ч не дает такого эффекта, как 2-мин промывка в 2%-ном растворе сульфита натрия с последующей 1-мин промывкой в пресной воде.

Вымыванию отрицательно заряженных ионов $S_2O_3^{2-}$ способствует также щелочная среда раствора. Желатина является амфолитом, и в щелочной среде она диссоциирует как кислота и заряжена отрицательно. Одноименные заряды желатины и отмываемого аниона $S_2O_3^{2-}$ способствуют лучшему отмыванию последних из-за наличия электростатического отталкивания отмываемых частиц от желатины. Так, после короткого ополаскивания в воде и 2-мин промывки в 0,3%-ном растворе аммиака наблюдается отсутствие аниона тиосульфата в слое. Промывка в 1%-ном растворе соды в течение 2—5 мин также показывает хорошие результаты. После купания фотоматериала в щелочном растворе его надо промывать в чистой воде не менее 10 мин.

Итак, промывку следует начинать в свежем растворе тиосульфата натрия, затем перенести фотоматериал на несколько минут в 2%-ный раствор сульфита натрия и закончить промывку в проточной пресной воде. Все время следует непрерывно вращать спираль с фотоматериалом для разрушения пограничного слоя.

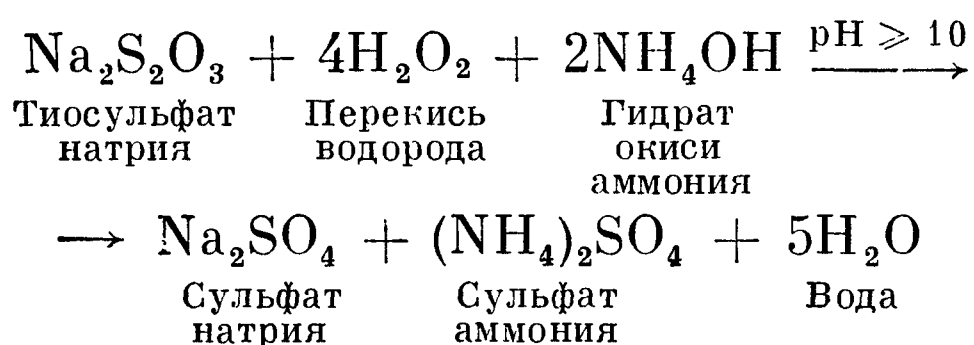
Окончательная промывка фотобумаги. Заключительная промывка фотоотпечатка должна проводиться тщательно с целью более полного отмывания тиосульфата. Так как позитивные эмульсии более мелкозернисты в сравнении с негативными, то имеется большая опасность взаимодействия металлического серебра изображения с остатками тиосульфата.

Обычной промывкой невозможно полностью удалить остатки тиосульфата натрия, которые адсорбированы волокнами подложки фотобумаги и баритовым слоем.

Тиосульфат натрия можно разрушать растворами щелочей с окислителем. Наиболее подходящей щелочью считается водный раствор аммиака, а окислителем — перекись водорода. Эти вещества удобны тем, что они по своей природе газообразны и испаряются без остатка.

Опыты показали, что тиосульфат натрия в щелочном растворе перекиси водорода полностью окисляется в сульфат, который не адсорбируется на волокнах бумаги и на баритовом слое. Химическая реакция окисления тиосуль-

фата натрия перекисью водорода в растворе аммиака протекает по схеме:



Применение разрушителей тиосульфата натрия целесообразно при дополнительной обработке фотоотпечатков, особенно предназначенных для архивного хранения.

Рабочий раствор составляют из 500 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, 100 мл 3%-ного раствора аммиака и холодной воды. Общий объем доводится до 1 л.

После фиксирования фотоотпечатки промывают обычным образом около 15 мин в проточной воде. Затем каждый фотоотпечаток переносят в раствор разрушителя тиосульфата натрия на 5 мин, после чего окончательно промывают не менее 10 мин для удаления сульфатов натрия и аммония. В 1 л указанного раствора можно обработать около 20 листов фотобумаги размером 18×24 см.

Хорошие результаты промывки после кислого фиксажа получаются после 2—3-мин купания фотоотпечатка в нейтрализующих щелочных растворах, например в 1%-ном растворе кальцинированной соды или в 0,3%-ном растворе аммиака, после чего следует окончательная промывка в течение 20 мин. Более продолжительная промывка вреда не принесет. Лучше всего промывку проводить в проточной воде при температуре 14—20°C. При более низкой температуре воды продолжительность промывки сильно увеличивается.

При промывке необходимо следить за тем, чтобы листы фотобумаги не слипались. Для этого не следует перегружать промывочную ванну большим количеством фотоотпечатков. Весьма желательно постоянное перемешивание их в ванне.

Если нет возможности вести промывку в проточной воде, можно это сделать и в обычной кювете. В этом случае промывку ведут не менее 1 ч, меняя промывную воду через каждые 5 мин.

Фотобумагу на картонной подложке рекомендуется промывать дольше, чем на тонкой подложке.

§ 41. Сушка фотоматериалов

Сушка обработанных фотоматериалов на п р о з р а ч н ы х п о д л о ж к а х при нормальных условиях обычно не вызывает затруднений. В процессе сушки происходит диффузия воды из внутренних частей эмульсионного слоя к поверхности и испарение воды с этой поверхности. Скорость испарения зависит от относительной влажности воздуха, температуры и от скорости движения воздуха.

Чем больше относительная влажность воздуха, тем меньшее количество влаги он может принять в себя, тем меньше его сушащий потенциал. Нагревание уменьшает относительную влажность воздуха и увеличивает сушащий потенциал. Применение обдува способствует удалению влажного воздуха от поверхности слоя и тем самым в большей степени ускоряет сушку.

Сушка не преследует полного удаления влаги из эмульсионного слоя. Желатина, высушенная полностью, обладает хрупкостью; на ней легко образуются трещины. Проблема сушки заключается в том, чтобы удалить влагу с одинаковой скоростью из всех частей эмульсионного слоя, оставив в желатине 10—15% влажности, что соответствует равновесию с воздухом нормальной влажности.

Пересушенная фотопленка сильно коробится. Желатина скручивает ее в трубку. Для увлажнения пересушенной фотопленки ее помещают в эксикатор с насыщенным раствором поваренной соли. Э к с и к а т о р — герметически закрываемый сосуд, в замкнутом объеме которого искусственно создается воздушная среда с определенной относительной влажностью в зависимости от природы активного начала (сушащее вещество или увлажнитель). Насыщенный раствор поваренной соли, находящийся на дне эксикатора под решеткой, создает над собой при температуре 20°C воздушную среду с относительной влажностью 75%.

Пересушенный эмульсионный слой во влажном воздухе теряет свои упругие свойства и перестает коробить фотопленку. Перед укладкой в эксикатор фотопленку рыхло сматывают в рулончик эмульсионным слоем наружу. В таком состоянии она находится на решетке эксикатора несколько часов.

Чтобы обеспечить равномерную сушку, с фотопленки необходимо снять избыточную влагу, например, капле-снимателем или чистой вязкой губкой.

Сушку следует проводить в чистом помещении, вдали от нагревательных приборов; причем температура воздуха не должна быть выше 38°C, иначе эмульсионный слой может оплавиться.

Обычно в нормальных условиях фотопленка высыхает за 1—2 ч. Задубленные эмульсии сохнут скорее, так как они меньше набухают.

Фотоотпечатки можно сушить в условиях комнатной температуры или при повышенной температуре с целью ускорения процесса.

В свою очередь, сушка может быть простой или с приданием глянца поверхности фотоотпечатка. Глянцуют только фотобумаги глянцевые или особоглянцевые. Все другие сорта фотобумаг подвергаются простой сушке.

При сушке очень важно обеспечить равномерное высыхание по всей поверхности. В случае простой сушки сначала с обеих сторон поверхности фотоотпечатка удаляют влагу либо фильтровальной бумагой, либо прокатыванием между двумя слоями чистой белой ткани. Если отпечатков очень много, то можно взять стопку мокрых листов, положить их между двумя слоями ткани на наклонную поверхность и отжать влагу резиновым валиком. После этого стопку влажных листов можно разделять поштучно, беря каждый лист за уголок и отделяя от стопки. Теперь фотоотпечаток можно повесить сушить за уголок, закрепив бельевой прищепкой, либо положить на чистую ткань. При этом целесообразно класть фотоотпечаток эмульсионной стороной вниз для того, чтобы он начал просыхать со стороны подложки. Тем самым уменьшается склонность фотоотпечатка к скручиванию при высыхании. Время от времени отпечаток надо переворачивать. Сушку можно считать законченной, когда на ощупь лист станет сухим. Не следует слишком пересушивать фотобумагу, так как она становится хрупкой и не поддается распрямлению.

В комнатных условиях сушка длится несколько часов. В течение нескольких минут фотоотпечаток можно высушить электроглянцевателем. Для этого влажный фотоотпечаток кладут на хромированный лист подложкой, а эмульсионной стороной — к прижимному холсту. Окончание сушки определяется на ощупь.

Для глянцеваания обязательно нужна чистая зеркальная поверхность, к которой прикатывают резиновым валиком мокрый фотоотпечаток. В качестве зеркальной поверхности можно использовать плексиглас, зеркальное

стекло, полированную хромированную пластину. Царапины и другие механические дефекты на поверхности нежелательны, так как они полностью воспроизводятся поверхностью фотобумаги.

На чистую обезжиренную поверхность фотоотпечаток кладут эмульсионной стороной, причем не плашмя, а постепенно, начиная с края, чтобы не образовывалось пузырьков воздуха между эмульсионным слоем фотобумаги и зеркальной поверхностью пластины. После этого

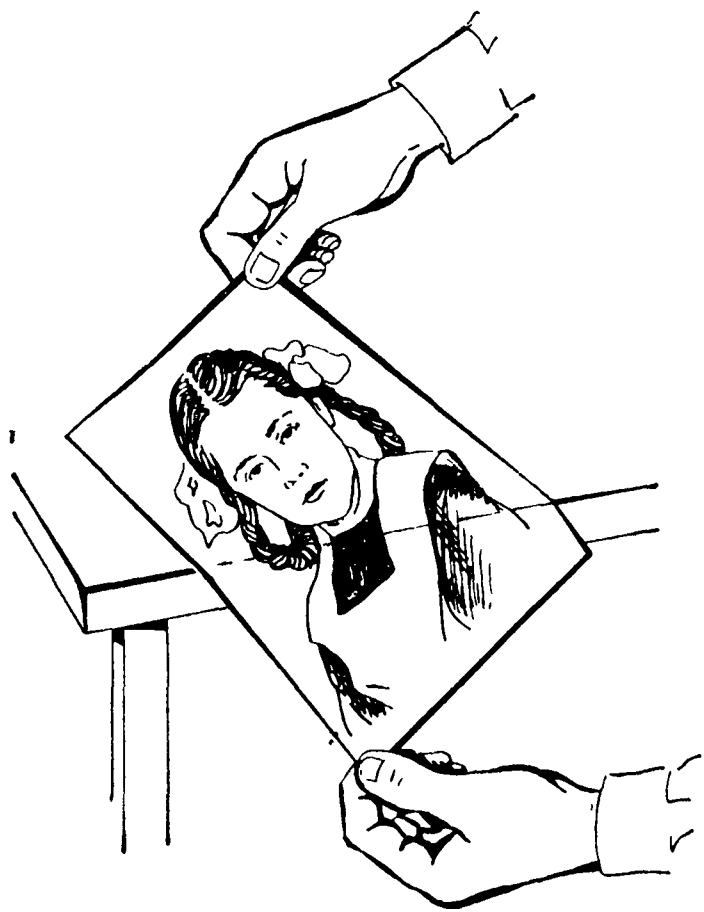


Рис. 22. Распрямление фотобумаги протягиванием через ровный край стола

сверху кладут лист бумаги или ткань для снятия лишней влаги и резиновым валиком плотно прикатывают к зеркальной поверхности. Лист с прикатанными фотоотпечатками ставят на просушку. После полного высыхания они обычно легко отделяются за уголок от пластины либо отскакивают сами. Окончание сушки определяется по характерному потрескиванию отскакивающих листов.

Если высохшие фотоотпечатки не отделяются от пластины, то их надо размочить в воде вместе с пластиной и только после этого отделять от пластины. Такие фотоот-

печатки следует перед накаткой задубить в 2%-ном растворе формалина.

Для придания хорошего глянца без «мушек» перед накаткой фотоотпечатки можно обработать в 0,5%-ном растворе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Высушенные или отглянцованные фотоотпечатки складывают в стопку эмульсией друг к другу и кладут под гнет на несколько часов.

Если фотоотпечаток скручивается, его можно распрямить, протягивая через ровный край стола, как это показано на рис. 22.

Высушенный фотоотпечаток обрезают по краям резком или при помощи металлической линейки и скальпеля. Ровная линия обреза без белой каймы делает изображение более строгим.

Для транспортировки или хранения крупноформатных фотоотпечатков можно сворачивать их в рулон, причем эмульсионной стороной наружу, а не во внутрь. При разворачивании такого рулона в дальнейшем фотоотпечатки легче поддаются распрямлению, чем свернутые эмульсией во внутрь.

§ 42. Процессы ослабления и усиления

В фотографической практике иногда встречаются случаи, когда по тем или иным причинам негативы мало пригодны для получения доброкачественных позитивов. В большинстве случаев такие негативы можно исправить ослаблением или усилением, т. е. уменьшением или увеличением оптических плотностей.

При современном состоянии фотографической техники, при наличии высококачественных фотоматериалов, а также благодаря надежным способам их обработки необходимость в дополнительных процессах уменьшилась.

Негативы, подлежащие ослаблению или усилению, должны быть хорошо отфиксированы и тщательно промыты во избежание образования пятен, полос и других дефектов. Если в тщательности фиксирования и промывки негатива имеются сомнения, он должен быть повторно обработан в свежем фиксаже и хорошо промыт.

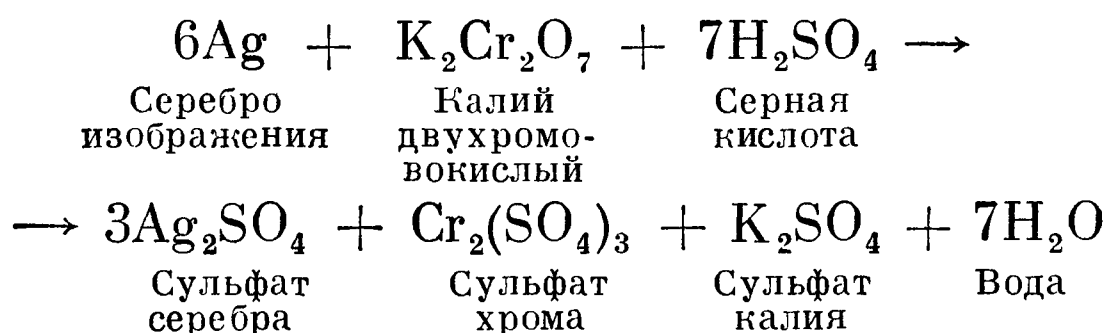
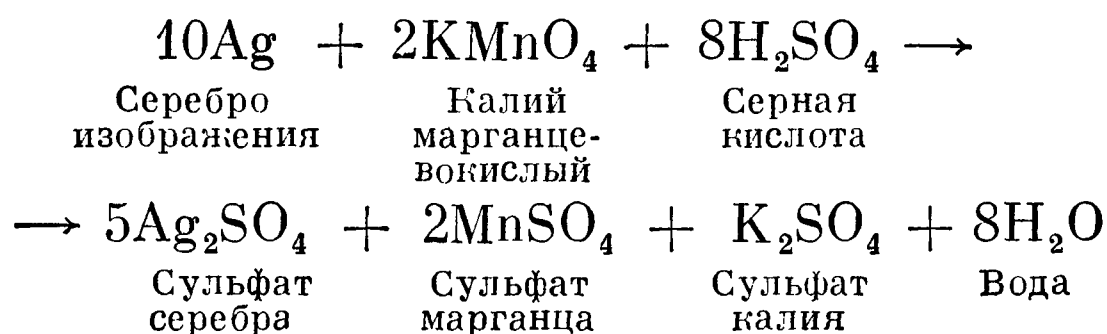
Для уничтожения возможных следов от пальцев негативы должны быть протерты ватным тампоном, смоченным спиртом, чистым бензином или четыреххлористым углеродом. Не рекомендуется обрабатывать сразу много негативов или фотопленок, так как очень трудно одновременно следить за степенью ослабления или усиления нескольких негативов.

Перед обработкой сухие негативы обязательно размачивают в воде не менее 10 мин, а после каждой операции хорошо промывают.

Ослаблением называется процесс окисления серебра изображения либо до растворимой в воде соли, либо до нерастворимого соединения, которое далее растворяется в другом растворе.

Однорастворные ослабители с марганцевокислым калием или с двухромовокислым калием в присутствии серной кислоты окисляют серебро изображения в хорошо растворимое сернокислое серебро. Желаемую степень ослабления контролируют визуально.

Химические реакции ослабления протекают по следующим суммарным уравнениям:



Для практической работы К. А. Колосовым предложен следующий рецепт поверхностного ослабителя:

Калий марганцевокислый	5 мл
или	
Калий двуххромовокислый (1%-ный раствор)	5 мл
Серная кислота (2%-ный раствор) . . .	200 мл

Раствор ослабителя используется при температуре 18—20°C. Ослабление проходит медленно, в среднем около 10 мин при постоянном покачивании кюветы. Степень ослабления контролируют визуально. Для снятия вуали требуется меньшее время, для сильно переэкспонированных и перепроявленных негативов соответственно большее время.

Это типичный поверхностный ослабитель, который практически не снижает контраста негативного изображения. Раствор с двуххромовокислым калием сохраняется в течение нескольких дней.

Ослабитель с марганцевокислым калием следует готовить перед употреблением. Он сохраняется около 20 мин. Рабочий раствор имеет чистый пурпурный оттенок. Если цвет изменился на красный, то ослабитель непригоден.

Запасной раствор марганцевокислого калия лучше всего готовить на кипяченой воде. Если на поверхности ослабителя образовалась металловидная пленка гидроокиси марганца, то раствор следует обязательно про-

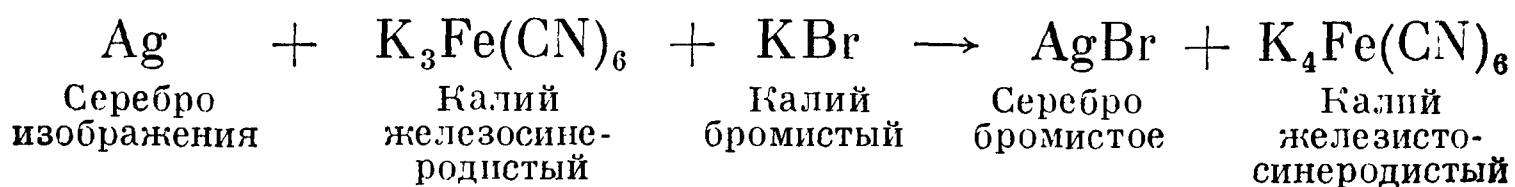
фильтровать через вату. В противном случае при составлении рабочего раствора частички гидроокиси марганца прочно сцепляются с желатиновым слоем, препятствуя тем самым проникновению ослабителя в этих участках к серебру изображения. В результате эти участки оказываются неослабленными, а негатив — испорченным.

Отличительная особенность однорастворного ослабителя с марганцевоокислым калием в том, что действие его мгновенно прекращается при переносе ослабляемого негатива в воду.

На рис. 23 показаны характеристические кривые высокочувствительной негативной фотопленки, сильно перепроявленной (60 мин) и обработанной хромовым ослабителем.

Очень хорошим и надежным ослаблением можно считать способ с повторным проявлением. Он заключается в полном отбеливании серебряного изображения негатива и последующей его обработки в разбавленном проявителе.

В процессе отбеливания металлическое серебро окисляется до галогенида серебра:



Окончание процесса отбеливания определяется по исчезновению темной окраски негатива со стороны подложки. После отбеливания негатив тщательно промывают и проявляют в разбавленном черно-белом проявителе.

Характер ослабления зависит от процесса проявления. Чем дольше проявление и чем активнее проявитель, тем меньше ослабление в тенях.

Для обработки вполне подходит проявитель Чибисова в разбавлении 1+5. Если взять разбавленный медленноработающий проявитель, то можно получить изображение с заметным снижением контраста.

Проявление прекращают по достижении желаемых плотностей и контраста. Далее негатив, как обычно, опо-

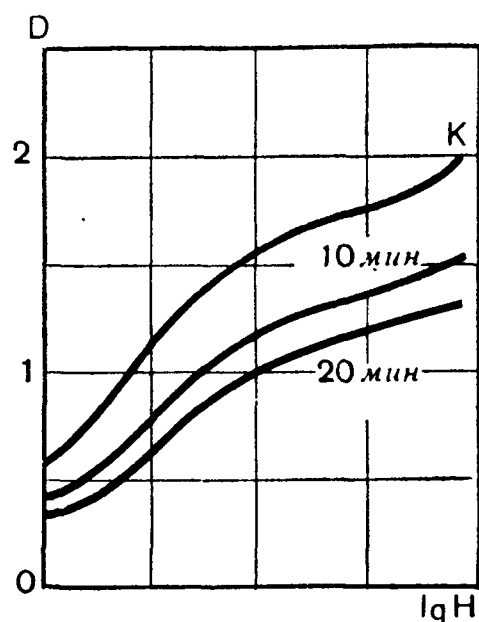


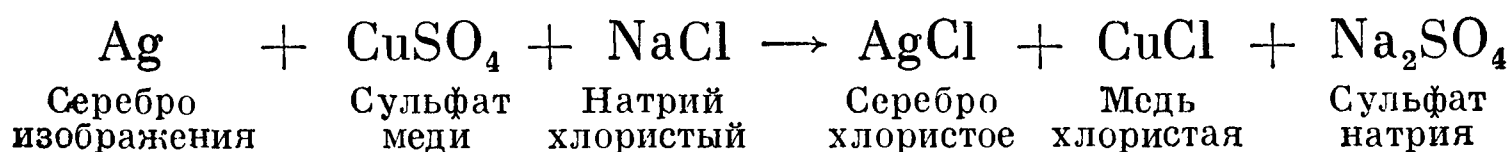
Рис. 23. Эффект ослабления однорастворным хромовым ослабителем сильно перепроявленной высокочувствительной пленки (кривая К), подвергшейся ослаблению в течение 10 и 20 мин

ласкивают, фиксируют и промывают. При ослаблении этим способом, как правило, наблюдается уменьшение зернистости изображения. Способ ослабления с повторным проявлением был предложен Эдером.

В качестве отбеливающего раствора годится любой отбеливатель с железосинеродистым калием и бромистым калием.

Ослабление можно проводить в растворе сульфата меди с поваренной солью. Добавление небольшого количества серной или соляной кислоты только увеличит активность раствора.

Окисление серебра идет по уравнению:

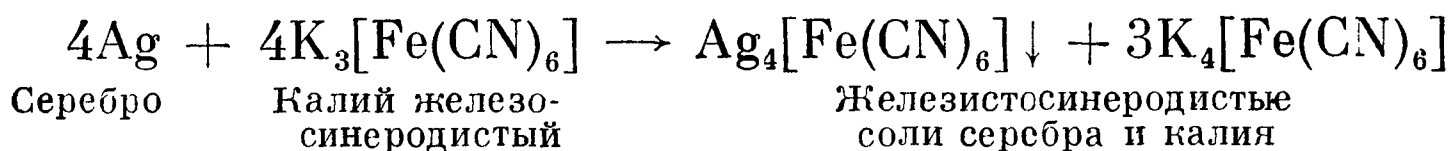


Отбеливатель (по Эдеру)

Сульфат меди кристаллический		50 г
Натрий хлористый		50 г
Вода		до 1 л

Давно известен ослабитель по Фармеру. Это одnorастворный ослабитель, в состав которого входит железосинеродистый калий и тиосульфат натрия. Железосинеродистый калий окисляет серебро до нерастворимого в воде соединения, а тиосульфат натрия растворяет образовавшееся железистосинеродистое серебро. Желаемую степень ослабления контролируют визуально.

Химическая реакция окисления протекает по схеме:



Химическая реакция растворения соли серебра тиосульфатом натрия протекает по схеме:



Полученные растворимые соли удаляются из эмульсионного слоя промывкой в воде.

Необходимо обратить внимание на то, что ослабляемое изображение следует промывать несколько ранее, чем достигнута желаемая степень ослабления, так как действие ослабителя не прекращается сразу после переноса фотома-

териала в воду. При вынимании негатива из раствора ослабителя для визуального контроля его необходимо сразу же ополоснуть в воде, иначе на нем образуются светлые потеки, которые окончательно испортят изображение.

Раствор ослабителя готовят из двух запасных растворов непосредственно перед употреблением в объеме, необходимом для работы.

1-й запасной раствор состоит из 1%-ного раствора железосинеродистого калия, а 2-й раствор — из 10%-ного раствора тиосульфата натрия кристаллического. 1-й и 2-й растворы смешиваются в равных объемах.

Быстрое изменение свойств раствора, содержащего окислитель и растворитель, обусловлено взаимодействием между ними, в результате которого оба вещества быстро разрушаются и раствор приходит в негодность.

Сохранность раствора можно увеличить подщелачиванием его поташом или содой в количестве 20 г/л.

Однорастворный ослабитель по Фармеру находит применение для снятия вуали на негативных и позитивных фотоматериалах.

Усиление достигается за счет отложения на серебряном изображении нерастворимых и непрозрачных соединений с целью увеличения эффективной оптической плотности изображения.

Многие химические усилители обладают одним существенным недостатком: со временем на усиленном изображении образуются неравномерные металловидные слои, особенно на больших плотностях. При печатании эти слои выявляются в виде пятен и полос. Такие недостатки имеют ртутные, урановые, железные, медные, селеновые и другие усилители. Негативы, усиленные сулемой и ураном, со временем выцветают.

Контраст, зернистость и вуаль, как правило, увеличиваются, а резкость уменьшается.

Из большого числа ранее разработанных способов и рецептов усиления негативов в настоящее время находит применение лишь ограниченное число их.

Несостоятельность ряда рецептов характеризуется малой эффективностью при большой сложности приготовления и обработке; плохой воспроизводимостью; токсичностью, дороговизной и трудностью получения необходимых для работы химикатов; плохой сохраняемостью обработанных негативов; сильным увеличением зернистости и уменьшением резкости изображения; неоправданной сложно-

стью процесса и т. п. Поэтому прибегать к усилению негатива целесообразно только в самых необходимых случаях, когда нет возможности повторить съемку.

Х р о м о в ы й у с и л и т е л ь является одним из давно предложенных. Он прост, недорог, результаты воспроизводимы, раствор хорошо сохраняется, но малоэффективен. Рекомендуются в тех случаях, когда не требуется большого усиления плотностей и контраста. Цвет усиленного изображения нейтрально-серый. Это двухрастворный усилитель.

Работа с хромовым усилителем протекает в две стадии: **о к и с л е н и е** (отбеливание) металлического серебра изображения до галогенида и последующее **в о с с т а н о в л е н и е** его **п р о я в и т е л е м** (чернение) до металлического.

На отбеленном изображении негатива образуется нерастворимое соединение типа $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$, которое и приводит к увеличению оптической плотности изображения.

Отбеливающий раствор (по Эдеру)

Калий двуххромовокислый	8 г
Калий бромистый	5 г
Соляная кислота концентрированная . . .	10 мл
Вода	до 1 л

Эффективность усиления зависит от концентрации соляной кислоты. Оптимальное количество ее 8—12 мл на 1 л раствора. Бромистый калий добавляется для ускорения процесса отбеливания, который протекает 4—5 мин. Окончание отбеливания определяется визуально по моменту исчезновения темной окраски со стороны подложки. Увеличение длительности пребывания негатива в отбеливающем растворе приводит к уменьшению эффекта усиления.

После отбеливания негатив ополаскивают и переносят в осветляющий 3%-ный раствор метабисульфита калия, где происходит быстрое обесцвечивание изображения с устранением остатков хромового раствора. После осветления следует промывка в проточной воде около 5 мин и чернение в энергичном черно-белом проявителе с содержанием сульфита натрия не более 25 г/л. Повышенное содержание сульфита натрия действует растворяющим образом на отбеленное изображение. После чернения следует промывка в проточной воде не менее 10 мин.

К о б а л ь т о в ы й у с и л и т е л ь УК-3. Особенность этого усилителя в отсутствии недостатков, присущих

многим другим усилителям. Характер усиления зависит от продолжительности процесса. При коротком времени обработки (около 10 мин) в первую очередь усиливаются малые плотности. Вуаль хотя и повышается, но рост ее сильно отстает от роста плотностей изображения, соответствующих нижней части характеристической кривой, т. е. в участках изображения, прежде всего предназначенных к усилению. При дальнейшей обработке усиление малых плотностей замедляется и начинают усиливаться средние плотности. При длительном процессе (30—60 мин) усиление малых плотностей практически прекращается и начинается усиление больших плотностей.

Таким образом, в зависимости от продолжительности процесса усилитель УК-3 понижает контраст изображения при малом времени обработки и сильно повышает его при длительном времени усиления.

Усиленное изображение имеет коричнево-красную окраску. Кроме того, по мере увеличения времени обработки увеличивается степень задубленности желатинового слоя негатива.

Кобальтовый усилитель УК-3 готовят из трех запасных растворов.

Р а с т в о р А

Калий лимоннокислый двух- или трехзамещенный	50 г
Вода	500 мл

Р а с т в о р Б

Кобальт хлористый	25 г
Лимонная кислота	10 г
Вода	500 мл

Р а с т в о р В

Калий железосинеродистый	10 г
Вода	500 мл

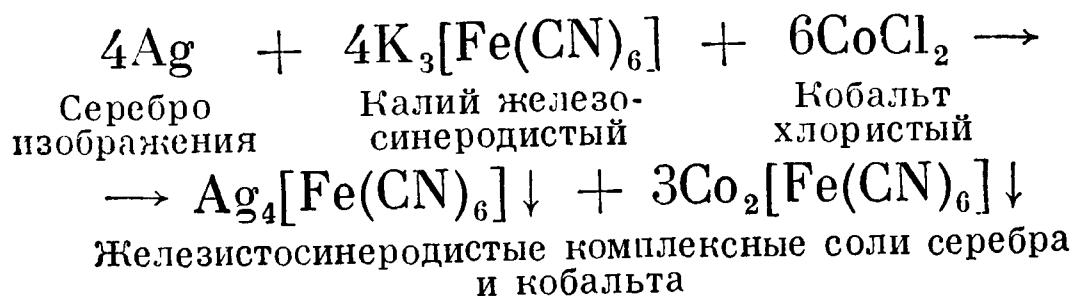
Для работы берут: раствор А—100 мл, раствор Б—40 мл и раствор В—40 мл. Раствор В отмеривают только чистым мерительным цилиндром. Растворы А и Б можно отмеривать, не обмывая цилиндр.

Если в растворе А при хранении образуется хлопьевидный белый осадок, то его перед работой следует отфильтровать.

Запасные растворы хорошо сохраняются до полугода.

Железосинеродистый калий является окислителем серебра. Предполагается, что усиление возникает за счет

образования на изображении окрашенной железистосинеродистой комплексной соли кобальта согласно реакции:



На рис. 24 показаны характеристические кривые до и после усиления кобальтовым усилителем. Время обработки — от 10 до 60 мин, в зависимости от желаемого

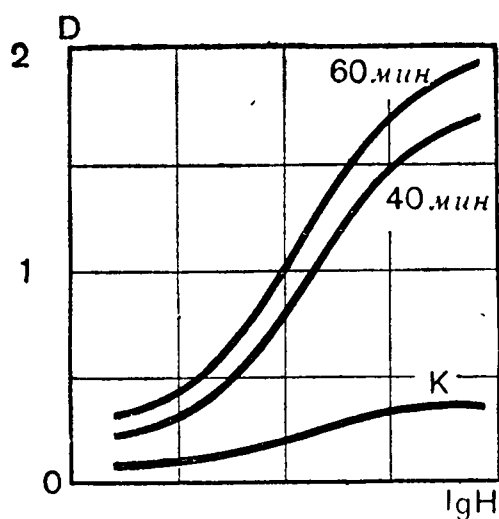


Рис. 24. Эффект усиления кобальтовым усилителем

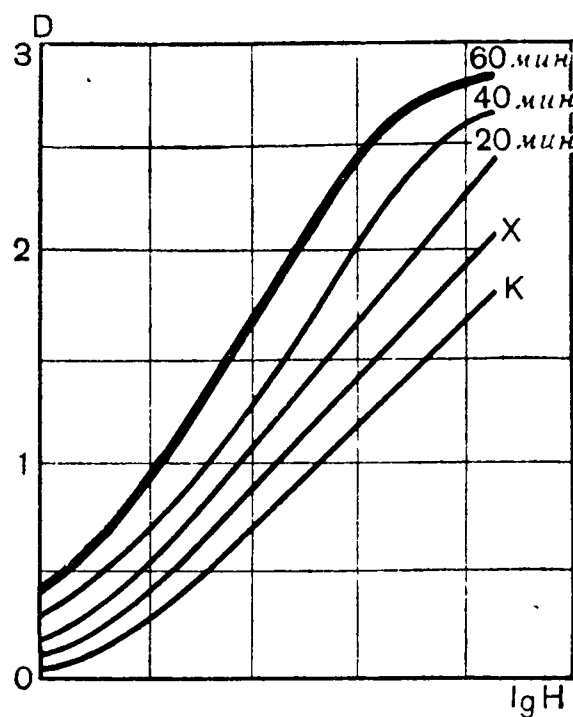


Рис. 25. Эффект комбинированного усиления хромовым и кобальтовым усилителями: K — исходная контрольная сенситограмма

контраста изображения. За усилением следует промывка в проточной воде не менее 10 мин. Негатив протирают ватным тампоном, ополаскивают и сушат.

Если требуется еще более интенсивное усиление, то можно рекомендовать комбинированное последовательное усиление сначала в хромовом двухрастворном усилителе, а затем в кобальтовом усилителе.

На рис. 25 показаны характеристические кривые комбинированного усиления хромовым и кобальтовым усилителями. Контрольному образцу соответствует кривая K; образцу, усиленному хромовым усилителем, — кривая X; остальные кривые соответствуют последующему усилению в кобальтовом усилителе (после усиления в хромовом усилителе) в течение 20, 40 и 60 мин.

§ 43. Тонирование фотографического изображения

Тонированием, или вирированием, называются процессы, при которых изменяется цвет проявленного серебряного изображения.

Процессы тонирования по своей химической сущности делятся на химические и красочные.

При химическом тонировании окрашивание вызывается образованием химических соединений, имеющих яркую окраску.

При красочном тонировании окрашенное изображение образуется красителем, осаждающимся в тех местах эмульсионного слоя, где раньше было металлическое серебро. С этой целью сначала получают какое-либо соединение, сильно адсорбирующее краситель. Такое соединение называют протравой.

Красочное тонирование, основанное на различии в адсорбционной способности желатины и протравы, не всегда протекает гладко и поэтому мало применимо.

Более широкое распространение имеет химическое тонирование. В результате химических реакций металлическое серебро изображения окисляется в окрашенное соединение. Оттенок тонированного изображения зависит от степени дисперсности серебра изображения, которая в свою очередь зависит от свойств фотографической эмульсии и условий проявления. Чем меньше средний размер серебряных зерен, составляющих изображение, тем больше разнообразие оттенков, которые можно получить при тонировании.

Матовые и полуматовые фотобумаги тонируются легче и дают лучшие результаты, чем глянцевые.

Очень важно, чтобы фотоматериал был тщательно зафиксирован в свежем фиксаже и хорошо промыт. Сухие фотоотпечатки перед тонированием следует размачивать в воде. Если нет уверенности в добротности фиксирования, то его надо повторить.

Наиболее широко используются процессы тонирования серой. Во всех случаях тонирования серой изображение состоит из сульфида серебра Ag_2S .

Цвет тонированного изображения коричневый. Оттенок зависит от того, каким проявителем прежде был обработан фотоматериал. Фотоотпечатки, обработанные проявителем с большим содержанием бромистого калия, дают при тонировании более теплые тона.

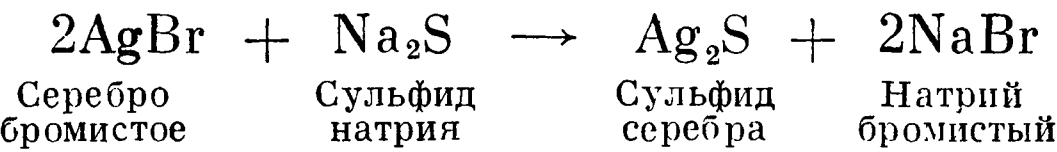
Изображение сначала окисляется в хлористое или бромистое серебро, например, в отбеливающем растворе с железосинеродистым калием и бромистым калием. Реакция протекает в две стадии:



Бромистый калий добавляется для ускорения процес-са. Чем больше концентрация бромидов в растворе желе-зосинеродистого калия, тем интенсивнее идет образование бромистого серебра из комплексной соли $\text{Ag}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Становится понятным требование хорошей промывки после фиксирования. Остатки тиосульфата натрия раст-воряют железистосинеродистую комплексную соль сереб-ра и бромистое серебро. В результате может получиться ослабленное изображение.

Образование сульфида серебра происходит в результа-те обменной реакции при переносе отбеленного изображе-ния в раствор сульфида натрия Na_2S :



Обменная реакция протекает преимущественно в одном направлении, так как из двух плохо растворимых веществ (AgBr и Ag_2S) второе имеет наименьшую растворимость.

Отбеливание можно проводить практически в любом отбеливающем растворе с железосинеродистым калием и бромистым калием.

Довольно быстро отбеливание протекает в растворе следующего состава:

Калий железосинеродистый	100 г
Калий бромистый	35 г
Вода	до 1 л

Из экономических соображений можно пользоваться растворами меньшей концентрации, например при разбав-лении 1 + 4.

Окончание отбеливания определяется по исчезновению темных участков изображения. Чем концентрированнее раствор отбеливателя, тем интенсивнее идет процесс.

После промывки в проточной воде до исчезновения желтого цвета стекающей воды фотоотпечаток переносят в 0,5%-ный раствор сульфида натрия. Тонирование заканчивается в течение 1 мин. После тонирования фотоотпечаток промывают в проточной воде и сушат.

Другой способ химического тонирования построен на свойстве четырехвалентного иона * $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{''''}$ давать нерастворимые соединения с тяжелыми металлами. Получаемые соединения с ионами железа, меди, кадмия и другими веществами имеют довольно интенсивную окраску различных цветов.

Соли железа тонируют изображение в синие тона различных оттенков. Синий цвет изображения обусловлен образованием берлинской лазури в местах, где до этого находилось металлическое серебро.

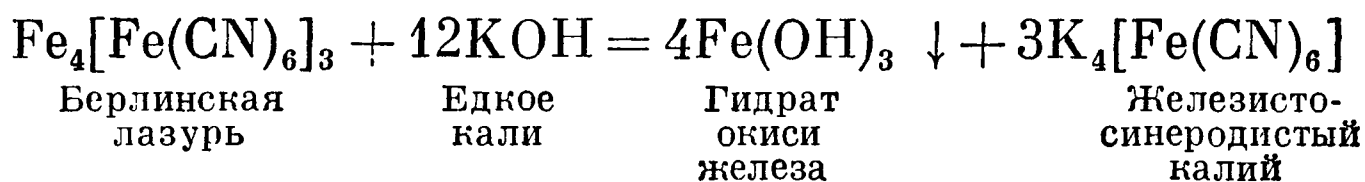
Изображения, предназначенные для тонирования, должны быть недопечатаны, так как окрашивание несколько усиливает изображение.

Металлическое серебро сначала окисляется железосинеродистым калием, а затем отбеленное изображение тонируется либо хлорным железом FeCl_3 , либо железоаммиачными квасцами $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Реакция образования берлинской лазури протекает по схеме:



Образование берлинской лазури хорошо протекает в кислой среде. Берлинская лазурь разрушается в щелочной среде и на прямом солнечном свете.

В результате разложения берлинской лазури в щелочной среде образуется гидрат окиси железа красно-бурого цвета (ржавчина):



* При окислении серебра железосинеродистым калием из трехвалентного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{'''}$ образуется четырехвалентный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{''''}$, где железо стало двухвалентным (восстановленная форма иона).

Тонирование солями железа с предварительным отбеливанием в растворе железосинеродистого калия позволяет получить изображения, окрашенные в цвета от голубого до темно-синего. Причем, чем короче отбеливание, тем голубее изображение.

В качестве отбеливающего раствора достаточен 2—3%-ный раствор железосинеродистого калия. Продолжительность отбеливания — 3—5 мин, после чего в течение 10—20 мин фотоматериал промывают в проточной воде. Тонирование проводят в одном из следующих растворов:

Тонирующий раствор с кислотой

Железоаммиачные квасцы	20 г
Калий бромистый	10 г
Соляная кислота (10%-ный раствор) . . .	30 мл
Вода	до 1 л

Тонирующий раствор без кислоты

Железо хлорное	20 г
Калий бромистый	10 г
Вода	до 1 л

Процесс тонирования заканчивается за 2—4 мин.

Окончательная промывка в проточной воде длится не менее 10 мин.

Тонировать можно не только фотоотпечаток, но и диапозитивы. Например, в качестве диапозитива для проецирования графиков и диаграмм часто используют черно-белый негатив. Тонированный негатив выглядит эффектнее в сравнении с черно-белым.

§ 44. Особые способы печатания с недоброкачественных негативов

В этом разделе мы рассмотрим некоторые способы печатания и обработки фотобумаг, в которых использованы различные фотографические эффекты, особенности кинетики химического проявления или элементарные законы физики.

При помощи этих способов печатания можно получить либо определенный фотографический эффект, либо избавиться от дефектов негатива. В результате получаются фотоотпечатки с доброкачественными изображениями, которые нельзя сделать обычными способами печатания.

Иногда встречаются случаи, когда негатив по тем или иным причинам стал таким контрастным, что даже при

печатании на фотобумаге № 1 не получают ожидаемого результата. Фотоотпечатки выглядят контрастными, полностью отсутствует проработка деталей изображения в светах, тени глубоко черные.

Печатание на предварительно пропитанный проявителем лист фотобумаги. Это один из самых простых способов снижения контраста при печатании с очень контрастных негативов.

Неэкспонированный лист фотобумаги кладут в проявитель на 2—3 мин для пропитки эмульсионного слоя. После этого лист вынимают из проявителя, дают стечь излишкам раствора с поверхности фотобумаги и кладут его на экран фотоувеличителя. С поверхности эмульсионного слоя снимают губкой капли раствора. После этого экспонируют фотобумагу. В эмульсионном слое медленно возникает изображение за счет проявителя, имеющегося в слое.

Само собой разумеется, что фотоувеличитель уже предварительно настроен, а экспозиция подобрана. Экспозицию определяют по теням изображения.

Для ориентировочного определения экспозиции совершенно не обязательно делать предварительную пропитку фотобумаги проявителем. Вполне достаточно определить экспозицию обычным способом. Здесь необходимо иметь в виду, что экспозиции могут различаться тем сильнее, чем слабее свет в увеличителе. Это объясняется тем, что изображение проявляется в процессе экспонирования при длительной выдержке. Возникающее в процессе экспонирования почернение является экраном, и оставшаяся доля света уже не будет воспринята нижележащими светочувствительными кристаллами галогенида серебра. Поэтому потребуется большая экспозиция в сравнении с пробной. Если же свет в увеличителе сильный, то за малое время экспонирования в слое не успевает образоваться металлическое серебро. В последнем случае пробная экспозиция, определенная обычным способом, будет близка к действительной, но все же несколько меньше ее.

Максимальное почернение достигается не на всех типах фотобумаг. Часто оно совсем не получается из-за так называемого *«голодного» проявления*, когда имеющегося в слое проявителя недостаточно для полного проявления экспонированных кристаллов галогенида серебра.

В таком случае целесообразнее пользоваться особоглянцевой фотобумагой «Фотобром». Ее эмульсионный слой

содержит высокодисперсные кристаллы галогенида серебра, концентрация которого примерно в два раза меньше, чем в бумаге «Унибром». Защитный желатиновый слой особоглянцевых фотобумаг также является дополнительным носителем проявителя, который расходуется при обработке светочувствительного слоя.

Для повышения вуалеустойчивости фотобумаги целесообразно в раствор проявителя добавлять эффективное противовуалирующее вещество, например бензотриазол в количестве 0,05—0,1 г/л.

Лучшие результаты можно получить в несколько более сложном, так называемом *комбинированном способе печатания*, который отличается от предыдущего тем, что после проявления изображения за счет проявителя, имеющегося в слое, фотоотпечаток допроявляют в кювете с проявляющим раствором. Причем фотобумагу экспонируют дважды на экране увеличителя с целью получения доброкачественной проработки деталей изображения как в тенях, так и в светах изображения.

Предварительно пропитанный проявителем лист фотобумаги кладут на экран фотоувеличителя и дают первую экспозицию, определяемую по теням изображения, чтобы получить требуемую проработку деталей в тенях. После конца первой экспозиции отпечаток должен остаться на месте. Спустя некоторое время, когда полностью проявится изображение в тенях, делают вторую экспозицию для проработки изображения в светах. Обычно вторая экспозиция больше первой. Как правило, первой экспозиции бывает недостаточно для проработки деталей изображения в светах. Вторая экспозиция не опасна для теневых участков, так как они уже в основном проявлены.

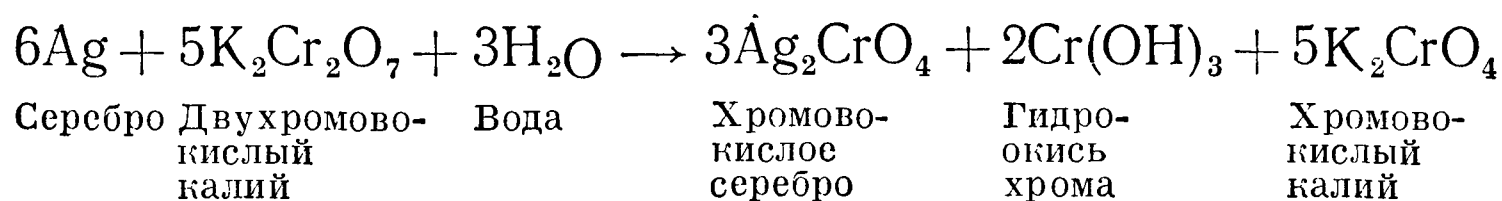
После второй экспозиции отпечаток кладут в кювету с проявителем, в котором он допроявляется. Плотности теневых участков немного увеличиваются, но это можно учесть и откорректировать величину первой экспозиции.

Комбинированный способ печатания с контрастных негативов показывает удовлетворительные результаты даже на контрастных номерах фотобумаг.

Понижение контрастности фотобумаги при помощи купания ее в растворе двуххромовокислого калия (эффект Стерри). После экспонирования лист фотобумаги кладут сначала в 0,5÷1%-ный раствор двуххромовокислого калия примерно на 1 мин, а затем в проявитель. Градация даже нормальной фотобумаги становится такой мягкой, какая

не достигается на самых мягких номерах фотобумаг. Чем продолжительнее купание в растворе двуххромовокислого калия, тем сильнее эффект.

Раствор двуххромовокислого калия окисляет наружные серебряные центры скрытого изображения. Реакция идет по уравнению:



После ополаскивания листа фотобумаги в воде проявление ведется в обычном или разбавленном растворе. Продолжительность проявления несколько больше нормальной.

Экспозицию также следует делать в два раза больше той, какая была определена для нормального режима обработки фотобумаги.

Понижение контраста негативного изображения путем отбеливания. Этот способ эффективно уменьшает интервал плотностей негативного изображения за счет окисления металлического серебра. Оно переводится в соль, которая прозрачнее по своей природе. Кроме того, зернистость изображения заметно уменьшается.

Пользоваться методом отбеливания негативного изображения целесообразно только в случае наличия большого интервала плотностей в негативе, причем с достаточной плотностью в тенях изображения. Поэтому отбеливанию подлежат перепроявленные и переэкспонированные негативы. При фотосъемке контрастного объекта можно предусмотреть последующее отбеливание и заведомо дать большую передержку с целью получения достаточной плотности изображения в тенях.

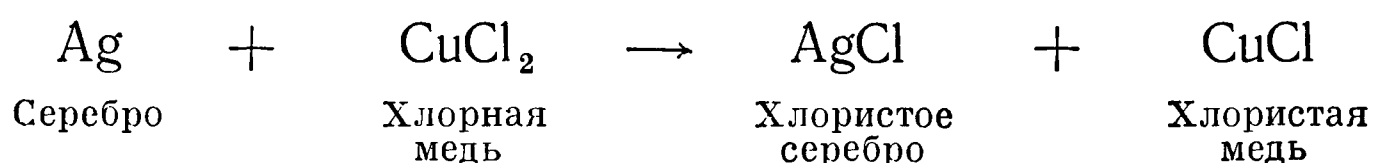
В качестве отбеливателя используют раствор, превращающий металлическое серебро в хлористое. Несмотря на то, что отбеленное изображение мало контрастно при просмотре в проходящем свете, эффективная (копировальная) плотность изображения больше, потому что кристаллы хлористого серебра довольно сильно задерживают синюю составляющую белого света, к которой чувствительны фотобумаги.

Отбеливающий раствор

Сульфат меди кристаллический	100 г
Хлористый натрий	100 г
Серная кислота концентрированная . . .	25 мл
Вода	до 1 л

Окончание процесса отбеливания определяют по исчезновению темного изображения со стороны подложки. Отбеленный негатив промывают до исчезновения синего оттенка, после чего сушат обычным способом.

С химической точки зрения активным началом в реакции отбеливания является хлорная медь, которая служит окислителем. Окисление серебра протекает по уравнению:



Иммерсионное печатание. «Immersio» в переводе с латинского значит «погружение». В основе иммерсионного метода печатания лежит известное физическое явление исчезновения видимых границ прозрачного тела при погружении его в жидкость с тем же показателем преломления. Например, если исцарапанную или матированную стеклянную пластинку поместить в глицерин или четыреххлористый углерод, то она станет совершенно прозрачной. Царапины и матированная структура поверхности пластинки перестанут быть видимыми не только внутри жидкости, но и при извлечении из нее, так как тонкий слой смачивающей жидкости удерживается на поверхности.

Это физическое явление можно с успехом использовать при печатании с исцарапанных старых негативов. Эффект особенно хорошо заметен при оптическом печатании. Пропечатывание царапин и других повреждений при обычном (сухом) оптическом печатании выявляется значительно сильнее, чем при контактном печатании.

В качестве иммерсионной среды могут быть использованы жидкости с показателем преломления 1,46—1,52. Наиболее распространенными жидкостями являются глицерин, кедровое масло и четыреххлористый углерод.

Глицерин (показатель преломления 1,47) легко удаляется с поверхности негатива промыванием в чистой воде.

Кедровое масло (показатель преломления 1,51) плохо удаляется с негатива. Чтобы убрать следы масла, негатив промывают в жирорастворителе — четыреххлористом углероде.

Четыреххлористый углерод (показатель преломления 1,46) наиболее приемлемая жидкость, хорошо испаряется с поверхности, не оставляя никаких следов. Недостатком его является неприятный запах.

При оптическом печатании иммерсию наносят на обе стороны негатива, после чего его зажимают между двух покровных стекол и кладут в негативодержатель фотоувеличителя.

При контактном печатании иммерсию наносят на обе стороны негатива и на эмульсионную сторону светочувствительных материалов (фотобумага, фотопленка и т. д.).

Кедровое масло для контактного печатания не годится, так как светочувствительный слой еще должен обрабатываться в водных растворах, которые не будут смачивать жирную поверхность слоя.

Иммерсионное контактное печатание целесообразно проводить при изготовлении масок, особенно при наличии прокладки между изображением и светочувствительным слоем.

Кроме устранения царапин на фотоотпечатках иммерсионное печатание замечательно тем, что оно улучшает тоновоспроизведение за счет устранения диффузного рассеяния, вызываемого шероховатой поверхностью фотографического слоя. Это необходимо иметь в виду при оптическом печатании промежуточных негативов или позитивов.

Известны и другие способы печатания с недоброкачественных негативов, но мы их рассматривать не будем, потому что даже приведенные примеры вполне достаточны для повседневной практики фотографа и обеспечивают надежные результаты.

§ 45. Способ печатания в светлой тональности «High Key»

«High Key» в переводе с английского значит «высокий ключ». Печатание в манере «высокого ключа» — это особый способ для достижения эмоционального воздействия. С технической точки зрения этот способ печатания не представляет собой метода съемки — это особый способ в позитивном процессе.

Печатание в манере «высокого ключа» характеризуется двумя элементами. Во-первых, черно-белая шкала тонов изображения должна состоять из нежнейших переходов

от самого яркого белого до светлого и среднего серого, во-вторых, нежные блики должны быть сохранены.

Существуют такие объекты съемки, которые так нежны и светлы, что их нельзя представить себе иначе, как без теней. Способ печатания в светлой тональности наиболее пригоден при съемке детей, ярких блондинок в светлых одеждах, цветов, фарфоровой посуды и т. д. Но тем не менее сюжет в «высоком ключе» должен быть задуман заранее. При съемке следует создать светлый спокойный фон, установить мягкий, почти бестеневой свет, а сам объект съемки должен быть выдержан в светлых тонах. Темных пятен надо стараться избегать. В то же самое время отдельные темные точки создают благоприятный эффект. Однако слишком большое количество темных точек может значительно снизить этот эффект и даже дать противоположный результат.

Тип негативного фотоматериала не играет никакой роли. Негатив может быть проявлен нормально или мягко.

Техника печатания в «высоком ключе» существенно отличается от техники нормального печатания и обработки фотобумаг.

Прежде всего определяют экспозицию обычным способом и проявляют отпечаток в нормальном проявителе положенное время. Эта предварительная операция нужна исключительно для определения экспозиции, которая потом должна быть увеличена в два раза по сравнению с пробной. После экспонирования фотобумага купается примерно 1 мин в 0,5—1%-ном растворе двуххромовокислого калия. Для удаления остатков раствора с поверхности лист фотобумаги ополаскивают в чистой воде и кладут в проявитель, но не в тот, в котором обрабатывались экспозиционные пробы, а в специально приготовленный, разбавленный водой в отношении от 1+5 до 1+10. К разбавленному проявителю следует добавить эффективное вуалеподавляющее вещество типа бензотриазола из расчета 0,1 г/л.

Трудность заключается в согласовании степени разбавления проявителя, в правильном выборе контраста фотобумаги и длительности купания ее в растворе двуххромовокислого калия. Здесь нельзя установить жесткую норму, потому что имеется много переменных величин, взаимно оказывающих влияние друг на друга.

Купание фотобумаги в растворе двуххромовокислого калия делается с целью получения мягкой градации. Продолжительность купания зависит как от контраста

негатива, так и от контраста фотобумаги. Если негатив достаточно мягкий, то купание отпечатка в бихромате калия должно быть короче. Бумага контрастных номеров купается дольше, чем мягкая. Так, градация негатива и контраст фотобумаги влияют на продолжительность купания в растворе двуххромовокислого калия. В свою очередь, более концентрированный раствор работает энергичнее.

Степень разбавления проявителя зависит от интервала плотностей в негативе. Чем он больше, тем сильнее должен быть разбавлен проявитель. Нельзя забывать, что из-за разбавления раствора значительно удлиняется время проявления. При разбавлении проявителя в десять раз первые следы изображения появляются примерно через 20—30 мин, а через следующие 10—15 мин проявление заканчивается. Далее следуют ополаскивание и фиксирование, как в обычном процессе.

В процессе проявления отпечатка для подчеркивания отдельных частей изображения производят потирание кончиками пальцев эмульсионного слоя. Упомянутые выше эффектные темные места (зрачки, части туалета и т. п.) требуют чрезвычайно точной работы. Когда отпечаток проявлен, но не отфиксирован, с него удаляют влагу губкой или промокательной бумагой. Отпечаток кладут на ровную поверхность и при помощи влажной кисточки, смоченной в неразбавленном проявителе, производят «ропись» эффектных темных мест. Следует обратить внимание на то, чтобы кисточка была влажной, а не мокрой. Иначе избыток энергичного проявителя может дать потеки и сведет на нет весь труд. Через некоторое время после нанесения проявителя отпечаток нужно снова промыть в воде и удалить влагу, чтобы затем нанести кисточкой проявитель. Этот процесс повторяется до тех пор, пока не будет достигнуто желаемое почернение. После фиксирования и промывки можно увеличить яркость светлых участков слабым раствором ослабителя Фармера, наносимого ватным тампоном.

Химические процессы в цветной фотографии

§ 46. Общие сведения

Принцип цветного фотографирования тесно связан с трехцветной теорией зрения, основы которой были впервые высказаны М. В. Ломоносовым в 1756 году. Впоследствии трехцветная теория зрения была развита Юнгом, Гельмгольцем и Максвеллом.

Еще в 1867 году французские изобретатели Шарль Крос и Дюко дю Орон независимо друг от друга предложили слоистый фотоматериал, который производил бы цветоделение и цветовоспроизведение без смещения контуров и исключал бы получение цветного изображения из отдельных элементов.

В 1905 году в Германии Шинцель предложил принцип построения цветных многослойных фотоматериалов с субтрактивным синтезом цвета *. Несколько позднее, в 1911—1912 годах, Р. Фишер открыл способ получения красителей вторичным цветным проявлением, когда красители образуются в результате взаимодействия продуктов окисления проявляющих веществ (производных парафенилендиамина) со специальными соединениями, называемыми **ц в е т н ы м и к о м п о н е н т а м и**.

Реальные цветные обрабатываемые фотоматериалы были впервые выпущены фирмами «Кодак» в 1935 году и «Агфа» в 1936 году. Большой интервал по времени объясняется тем, что для создания трехслойного цветного фотоматериала требовались определенные достижения в области химии (создание сенсibilизаторов, цветных компонент, цветных проявляющих веществ) и технологии изготовления фотоматериалов. В СССР цветные фотоматериалы производят с 1947 года.

Существует очень много способов получения цветных изображений. Мы рассмотрим только один: получение

* Любой цвет получается вычитанием из белого света излучений того или иного спектрального состава.

цветного изображения на трехслойном цветном фотоматериале способом обращения.

Трехслойный цветной фотоматериал имеет три светочувствительных слоя, политух друг на друга. Эти слои неразделимы и подвергаются обработке одновременно. Каждый слой регистрирует определенную зону спектра: синюю, зеленую или красную. Верхний (несенсибилизированный) слой светочувствителен только к синей зоне; средний — только к зеленой зоне; нижний — только к красной зоне спектра. Поскольку светочувствительным

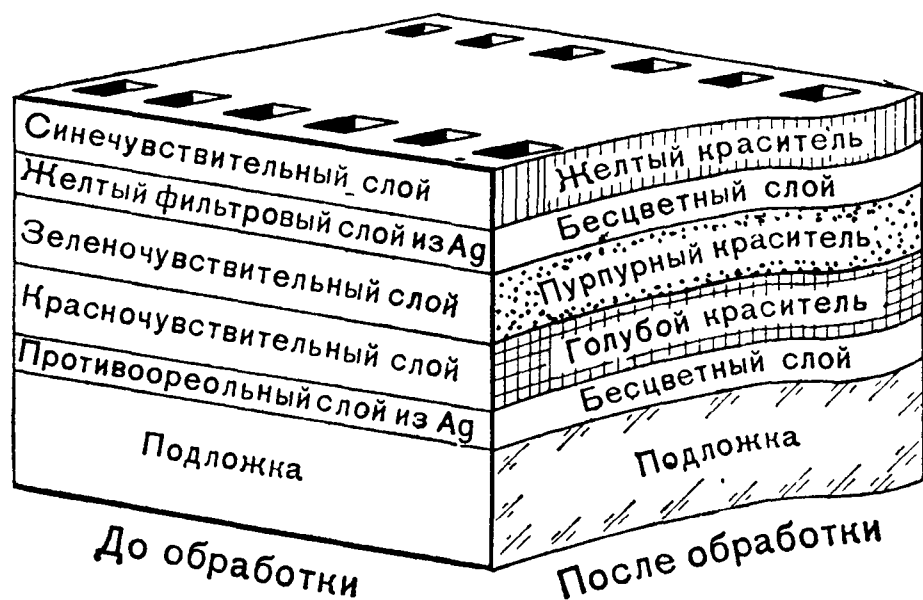


Рис. 26. Схема многослойного цветного фотоматериала

началом во всех трех слоях является галогенид серебра, имеющий собственную светочувствительность к синей зоне спектра, между верхним и средним слоями имеется специальный желтый фильтровый слой, задерживающий синюю часть спектра. Таким образом, к среднему и нижнему слоям проходят только зеленые и красные части спектра, к которым светочувствительны соответствующие слои.

В каждом слое имеются специальные добавки — цветные компоненты, которые сами по себе бесцветны, но, соединяясь с окисленной формой цветного проявляющего вещества, дают соответствующие цветные красители. Так, в верхнем (синечувствительном) слое после цветного проявления образуется желтый краситель, в среднем (зеленочувствительном) слое — пурпурный краситель, а в нижнем (красночувствительном) слое — голубой краситель.

Между нижним (красночувствительным) слоем и подложкой находится противоореольный слой.

Как видно, цветной фотоматериал имеет пять слоев. Поэтому цветные фотоматериалы часто называют м н о г о -

с л о й н ы м и. Типичный многослойный цветной фотоматериал схематически показан на рис. 26.

Чтобы получить высококачественный многослойный фотоматериал, требуются хорошее сырье, высокая техника изготовления и полива фотографических эмульсий. А для получения высококачественного изображения необходимы точная экспозиция и правильная обработка. Немаловажное значение при этом имеют условия хранения цветных фотоматериалов как до экспонирования, так и после него.

§ 47. Принципиальная схема получения цветного изображения

Экспонированный фотоматериал про я в л я ю т в ч е р н о - б е л о м про я в л я ю щ е м р а с т в о р е, в результате чего получают цветоделенные черно-белые негативные изображения в трех слоях, состоящие из металлического серебра.

Затем следует интенсивная п р о м ы в к а, чтобы удалить остатки проявляющего раствора из слоев. На этой стадии заканчивают обработку фотоматериала в темноте. Все последующие операции можно производить на свету.

П р о м е ж у т о ч н а я з а с в е т к а производится для экспонирования тех участков эмульсии, которые не были проявлены в черно-белом проявителе.

Ц в е т н о е про я в л е н и е з а с в е ч е н н ы х у ч а с т к о в. Поскольку слои уже имеют негативные изображения, то изображения, проявляемые цветным проявителем, в трех слоях соответствуют позитивному изображению. В результате цветного проявления в каждом слое получается два позитивных изображения, состоящих из металлического серебра и из красителя вокруг проявленного кристалла. Химизм образования красителя при цветном проявлении может быть показан следующим суммарным уравнением:



В первой стадии образуются металлическое серебро и окисленная форма цветного проявляющего вещества.

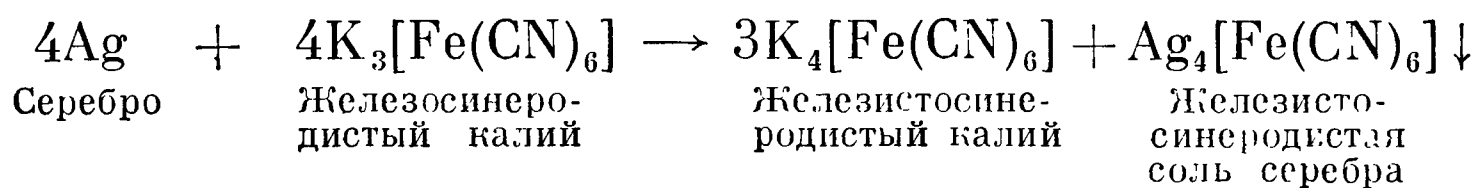
Во второй стадии в результате реакции окисленной формы проявляющего вещества с цветной компонентой образуется к р а с и т е л ь, т. е. только в том месте, где проявилось второе (позитивное) черно-белое изображение.

П р о м ы в к а служит для удаления из слоя растворимых продуктов реакции и остатков проявляющего вещества.

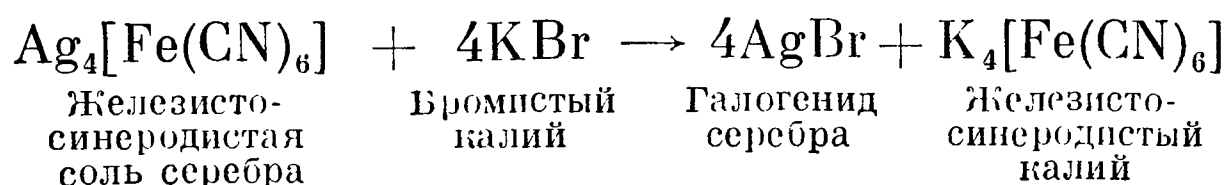
Очень важно доброкачественно провести промежуточную промывку после цветного проявления. Обычно за этой операцией следует о т б е л и в а н и е, т. е. окисление металлического серебра. Если же в эмульсионном слое имеются остатки цветного проявляющего вещества, то они также окисляются отбеливающим раствором. При этом окисленная форма цветного проявляющего вещества вступает в реакцию с находящейся в слое цветной компонентой, в результате чего образуется краситель. Образовавшийся краситель, собственно, является ц в е т н о й в у а л ь ю. Уровень цветной вуали отбеливания зависит также от используемого цветного проявляющего вещества. Например, при всех прочих равных условиях вуаль значительно меньше при использовании проявителя с этил-оксиэтилпарафенилендиаминном, чем с диэтилпарафенилендиаминном.

О т б е л и в а н и е служит для перевода всего металлического серебра в соль, которая может быть растворена в фиксирующем растворе.

В растворе с железосинеродистым калием происходит реакция:



Если в отбеливающий раствор добавить бромистый калий, то процесс отбеливания ускоряется и железистосинеродистая соль серебра переходит в бромистое серебро:



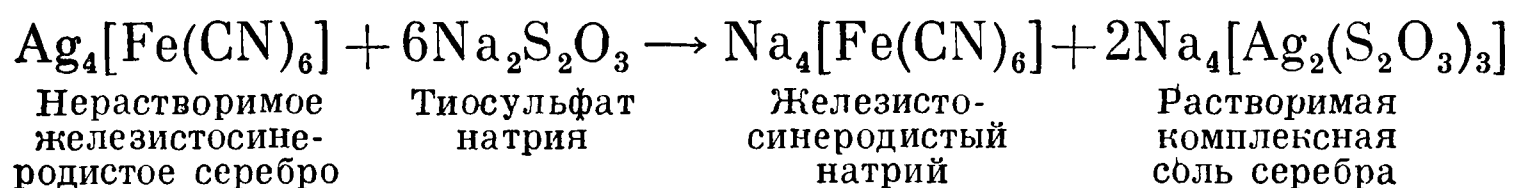
Чем больше концентрация бромистого калия, тем интенсивнее идет отбеливание.

Об окончании отбеливания можно судить по исчезновению бурой окраски со стороны подложки. Цвет фотоматериала со стороны подложки становится голубым (цвет красителя нижнего слоя).

Промывка после отбеливания ведется до исчезновения желтой окраски воды, стекающей с фотоматериала.

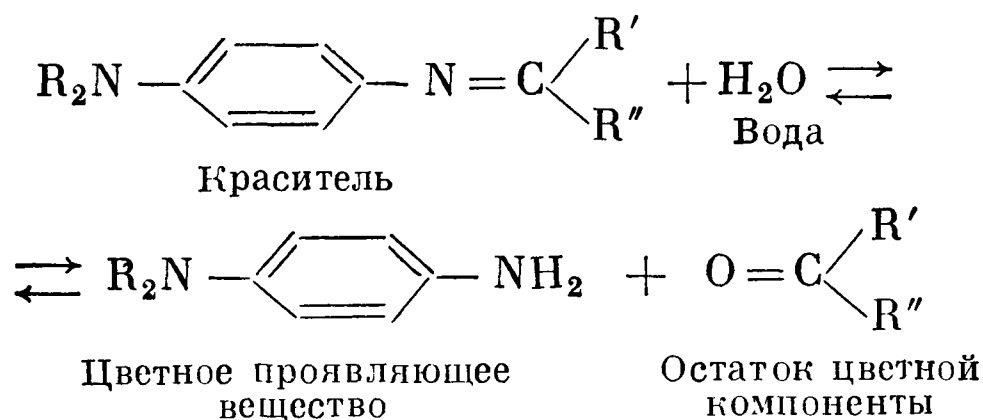
Фиксирование — уже известный процесс растворения галогенида серебра в растворе тиосульфата натрия.

Если отбеливание велось в растворе железосинеродистого калия без бромистого калия, то железистосинеродистая соль серебра также растворяется тиосульфатом натрия:



Промывка после фиксирования служит для вымывания растворимых солей серебра и тиосульфата натрия.

Стабилизация изображения в большинстве случаев заключается в коротком купании в 2—5%-ном растворе формальдегида с добавкой поверхностно-активного вещества. Целью стабилизации изображения является дублирование эмульсионного слоя. В задублинном слое краситель изображения в меньшей степени подвергается гидролизу, в результате которого он разрушается. Процесс гидролиза красителя протекает по следующему уравнению:



Окончательная промывка. Качество изображения и его сохранность в большой степени зависят от добротности промывки, которая в свою очередь зависит от доброкачественности фиксирования (см. § 40).

§ 48. Технология обработки и методы управления балансом цвета

Самый простой и быстрый путь получения цветных изображений — это съемка на цветные обрабатываемые фотоматериалы и самостоятельная обработка их.

В продаже имеются цветные обрабатываемые фотоматериалы типа ЦО-22-Д, ЦО-32-Д, «Орвохром»*.

Фотоматериалы типа ЦО и «Орвохром» почти идентичные по процессам обработки.

Успех обработки цветных обрабатываемых фотоматериалов зависит прежде всего от соблюдения температурного режима, продолжительности процесса, интенсивности перемешивания, тщательности приготовления растворов, точности поддержания их кислотности (рН), качества промывки (особенно после проявляющих растворов и после фиксирования).

Поскольку окончательное цветное изображение синтезируется из трех цветоделенных изображений, очень важно поддерживать постоянными скорость диффузии реагирующих веществ и активность раствора.

Диффузия зависит от температуры, интенсивности перемешивания и рН раствора. Совокупность этих факторов влияет на степень проявленности каждого из трех слоев. Это прежде всего относится к первому (черно-белому) проявлению.

Качество цветного изображения зависит не только от тщательности обработки обрабатываемой фотопленки, но также и от цветности объектива, спектрального состава света и условий хранения фотоматериала. Мы рассмотрим влияние технологических факторов на качество цветного изображения.

Увеличение времени первого (черно-белого) проявления ведет к большей степени проявленности нижних слоев и соответственно к меньшему выходу красителей в них при цветном проявлении. Диапозитив будет иметь мень-

* Символы расшифровываются следующим образом: ЦО — цветная обрабатываемая; 22 — светочувствительность в ед. ГОСТ; Д, Л — баланс фотоматериала для дневного света или света ламп накаливания. Для немецких фотоматериалов: У — обрабатываемая, Т — для дневного света, К — для ламп накаливания, 18 — светочувствительность в ед. DIN.

шую максимальную оптическую плотность с преобладанием теплых тонов *.

Уменьшение времени первого проявления ведет к меньшей степени проявленности нижних слоев и соответственно к большему выходу красителей в них. Диапозитив будет иметь бóльшую оптическую плотность с преобладанием холодных тонов.

Увеличение времени второго (цветного) проявления приводит к некоторому увеличению контраста изображения и общей оптической плотности с преобладанием холодных тонов, так как увеличивается проявленность нижних слоев.

Уменьшение времени цветного проявления ведет к получению диапозитива меньшего контраста с меньшей общей оптической плотностью и с преобладанием теплых тонов за счет меньшей проявленности нижнего слоя, предопределяющего выход голубого красителя.

Интенсификация режима перемешивания влияет прежде всего на степень проявленности верхнего слоя и в меньшей степени на нижние слои. Так, например, в первом (черно-белом) проявителе верхний слой окажется проявленным более интенсивно, что выявится меньшим выходом желтого красителя при цветном проявлении. Если же интенсификация перемешивания будет только при цветном проявлении, то она окажет бóльшее влияние на проявление нижних слоев, чем на верхний, так как он и без того обычно проявляется практически до конца. В этом случае будет больше выход голубого красителя, т. е. диапозитив будет с преобладанием холодных тонов.

Изменение температуры заметно сказывается на скорости химической реакции, поэтому так нежелательны колебания ее, особенно в проявляющих растворах.

Всякое отклонение от предписанного режима обработки может вызвать нарушение баланса по цвету. Но если это произойдет, то активное вмешательство в режим обработки может изменить качество цветного изображения или же это изменение баланса можно использовать в желаемом направлении.

В процессе обработки обрабатываемых фотоматериалов первое (черно-белое) проявление является одним из самых

* Т е п л ы е т о н а — преобладание желтых, оранжевых и красных цветов. Х о л о д н ы е т о н а — преобладание синих цветов.

ответственных. Поэтому рекомендуется тщательно взвешивать химикаты, исходя из 100%-ного содержания активного начала.

Роль составных частей обрабатывающих растворов рассмотрена ранее в § 21 и 22. Особое внимание следует обратить на роль йодистого калия в 1-м и 2-м проявителях.

В малых концентрациях йодистый калий очень сильно влияет на степень проявленности верхнего слоя. Этим его свойством можно активно пользоваться для регулирования цветности окончательного изображения.

При избыточной концентрации йодистого калия в 1-м (черно-белом) проявителе проявление верхнего слоя сильно тормозится. Таким образом, при последующем цветном проявлении в верхнем слое образуется большее количество желтого красителя, а изображение будет иметь преобладающий желтый оттенок.

В случае же добавления йодистого калия в цветной проявитель, наоборот, подавляется выход желтого красителя. Напротив, недостаточная концентрация йодистого калия в 1-м (черно-белом) проявителе выявится в меньшем выходе желтого красителя при цветном проявлении. Практика показывает, что изменение концентрации йодистого калия на 0,001 г в 300-мл бачке заметно сказывается на цветности окончательного изображения.

С химической точки зрения преобладающее действие йодистого калия на проявление верхнего слоя объясняется сильной гидратацией иона йода, которому тяжело продиффундировать в нижние слои. Добавление йодистого калия в 1-й (черно-белый) проявитель всегда целесообразно при обработке обрабатываемых фотоматериалов с давно прошедшим гарантийным сроком хранения, в которых обычно верхний слой вуалирован в большей степени.

Роданиды выполняют те же функции, что и в 1-м проявителе при обращении черно-белых фотоматериалов (см. § 32).

Увеличение концентрации роданидов, как обычно, приводит не только к просветлению ярких участков объекта съемки, но и к уменьшению максимальной плотности, а также к ослаблению выхода желтого красителя. Растворяющее действие роданидов прежде всего сказывается на верхнем слое, определяющем выход желтого красителя при последующем цветном проявлении.

Слишком малая концентрация роданидов не оказывает должного влияния на просветление светов изображения.

Оптимальная концентрация роданидов лежит в пределах $2 \div 2,5$ г на 1 л раствора.

Понижение температуры 1-го (черно-белого) проявителя при неизменном времени проявления уменьшает степень проявленности нижних слоев и соответственно увеличивает в них выход красителей при нормальном цветном проявлении. Получится преобладание сине-зеленых оттенков.

Повышение температуры 1-го проявителя, наоборот, увеличивает степень проявленности нижних слоев и соответственно уменьшает выход красителей в них при нормальном цветном проявлении. Получается преобладание красных оттенков.

Иногда возникает необходимость несколько повысить светочувствительность обрабатываемого фотоматериала. Возможно небольшое повышение светочувствительности обрабатываемых фотоматериалов, если удлинить продолжительность первого проявления, но необходима предварительная проверка.

Разумеется, отклонение от нормального режима обработки приводит к некоторому уменьшению максимальной плотности изображения и к нарушению цветного баланса, но в некоторых случаях с этим можно мириться.

Если фотоматериал склонен сильно вуалироваться, то это не даст ожидаемого эффекта даже при увеличенном времени второго проявления. Изображение будет малоконтрастным, так как сильный рост вуали при первом проявлении уменьшает долю выхода красителя при втором проявлении.

Состав цветных проявляющих растворов характерен только специальными цветными проявляющими веществами — производными парафенилендиамина, малым содержанием сульфита натрия и высоким содержанием щелочи с целью обеспечения достаточной буферной емкости для поддержания постоянной активности раствора.

Выход красителя при цветном проявлении зависит от концентрации сульфита натрия. Если сульфита натрия будет больше нормы, то часть окисленной формы проявляющего вещества восстановится сульфитом натрия до моносulфопроизводной, в результате чего выход красителя будет меньше. Сульфит натрия в комбинации с гидроксиламином улучшают устойчивость цветного проявителя к окислению кислородом воздуха. Концентрации их не должны быть больше рекомендованных.

Остальные растворы: отбеливатель, фиксаж и стабилизатор — выполняют свои функции по схемам, описанным в предыдущем параграфе.

§ 49. Обработка цветных фотоматериалов

Режимы обработки отечественных обращаемых фотоматериалов типа ЦО-22-Д, ЦО-32-Д, а также фотоматериалов типа «Орвохром» приведены в табл. 11.

Т а б л и ц а 11
Стандартные режимы обработки цветных обращаемых фотоматериалов ЦО-22-Д, ЦО-32-Д, «Орвохром UT18», «Орвохром UK17»

Наименование операций	Время обработки, мин	Температура, °C	Примечание
Черно-белое проявление	8÷14*	25±1/4	Спираль вращать первые 2 мин, а далее каждые 5 с через минутный перерыв
Промывка	1	13÷18	Спираль вращать все время
Прерывание	2÷3	20	То же
Промывка **	5	13÷18	» »
Засветка	5	22	Лампа 500 Вт, 1 м
Цветное проявление	10	25±1/4	Так же, как для первого проявления
Промывка	20	13÷18	Спираль вращать все время
Отбеливание	5***	20	То же
Промывка	5	13÷18	» »
Фиксирование	5	20	» »
Промывка	25	13÷18	» »
Сушка	—	30	—

* Время первого проявления для отечественных фотоматериалов указывается на упаковке. Обычно оно составляет около 12 мин. Фотоматериалы «Орвохром» проявляют 10 мин, кроме «UK17», которую проявляют 6—7 мин.

** После промывки фотопленку можно высушить. Дальнейшую обработку можно проводить в любое удобное время. Перед цветным проявлением фотопленку рекомендуется размочить в воде в течение 5 мин при температуре не ниже 22 °C.

*** В свежем растворе отбеливание протекает быстрее.

Рецептура для обработки отечественных фотоматериалов типа ЦО и фотоматериалов типа «Орвохром» (ГДР) не имеет принципиальных различий.

В отечественном рецепте 1-го (черно-белого) проявителя концентрация роданистого калия на 0,5 г больше, чем в рецепте фирмы ORWO, также больше на 0,003 г концентрация йодистого калия. Эту разницу можно не учитывать, так как действие роданида противоположно действию йодида (см. § 48).

В цветном проявителе фирмы ORWO концентрация сульфита натрия в 1,5 раза больше, чем в отечественном рецепте. Это прежде всего влияет на повышение устойчивости раствора к окисляющему действию кислорода воздуха, что немаловажно, поскольку раствор используется при повышенной температуре.

В продаже имеется готовый набор химикатов ORWO С-9165, который можно использовать для обработки как фотоматериалов «Орвохром», так и ЦО.

Приводим рецептуру ORWO для самостоятельного приготовления растворов, пригодных для обработки фотоматериалов «Орвохром» и ЦО.

Черно-белый проявитель ОС-07 (рН раствора $10,0 \pm 0,1$)

Гексаметафосфат натрия	2 г
Бура кристаллическая	15 г
Сульфит натрия безводный	40 г
Гидрохинон	4,5 г
Фенидон	0,25 г
Поташ	25 г
Роданистый калий	2 г
Бромистый калий	2 г
Йодистый калий	0,007 г*
Вода	до 1 л

Останавливающий раствор ОС-37 (рН раствора $4,1 \pm 0,2$)

Уксусная кислота ледяная	25 мл
Натрий уксуснокислый кристаллический	15 г
Вода	до 1 л

Цветной проявитель ОС-17 (рН раствора $10,9 \pm 0,1$)

Гексаметафосфат натрия	3 г
Гидрокспламин сульфат	1,5 г
Диэтилпарафенилендиамин сульфат	4 г
Поташ	75 г
Сульфит натрия безводный	3 г
Бромистый калий	2 г
Вода	до 1 л

* Концентрация уточняется по пробам.

Отдельно приготовленный раствор гидроксиламина и диэтилпарафенилендиамина медленно при помешивании приливают к остальному раствору.

Отбеливатель ОС-57а
(рН раствора $5,2 \pm 0,2$)

Калий железосинеродистый	100 г
Бромистый калий	15 г
Калий фосфорнокислый однозамещенный	25 г
Вода	до 1 л

Фиксаж ОС-71
(рН раствора $7,5 \pm 0,3$)

Тиосульфат натрия кристаллический	200 г
Вода	до 1 л

Фиксирование целесообразно проводить в двух растворах, чтобы заканчивать операцию всегда в свежем растворе.

Все промывки следует вести в проточной воде при постоянном вращении спирали с фотопленкой*.

Цветные обрабатываемые фотоматериалы фирмы «Кодак» «Эктахром-Х», «Эктахром-HS» тип D и «Эктахром-HS» тип В обычно обрабатывают в фирменных наборах химикатов по процессам Е-3 или Е-4.

Процесс Е-3 проводится при температуре растворов 24°C .

Процесс Е-4 отличается от процесса Е-3 отсутствием промежуточной засветки, роль которой выполняют специальные вещества — активные избирательные восстановители, добавляемые в цветной проявитель. Кроме того, процесс форсирован по температурному режиму обработки. Нормальная температура основных рабочих растворов составляет $29,5^{\circ}\text{C}$ с допуском $\pm 1/4^{\circ}\text{C}$. Выполнение таких жестких условий обработки возможно лишь при наличии специального оборудования.

Фирма-изготовитель не раскрывает рецептуру обрабатывающих растворов, и тем не менее в различное время

* Если необходимо получить изображения более мягкой градации, то можно обработать фотопленку «Орвохром UT» в разработанном В. А. Чупрыниным черно-белом проявителе: гексаметафосфат натрия — 2 г; сульфит натрия безводный — 40 г; гидрохинон — 6 г; ацетон — 15 мл; фенидон — 0,3 г; бромистый калий — 2 г; роданистый калий — 2 г; йодистый калий — 0,007 г; вода — до 1 л. Фенидон растворяют в ацетоне непосредственно перед приготовлением раствора. Продолжительность проявления 15 мин при 25°C . Остальные растворы по ORWO, режим по табл. 11, но температура цветного проявителя ОС-17 должна быть 23°C . В обоих проявителях спираль умеренно вращать по 30 с каждую минуту.

публиковалось много эмпирически подобранных рецептов для обработки цветных обращаемых фотоматериалов «Эктахром». В качестве цветного проявляющего вещества применяется фирменное проявляющее вещество под шифром CD-3, являющееся производным парафенилендиамина. Исходя из этого принципиально возможно заменить CD-3 диэтилпарафенилендиамин, провести обработку фотоматериалов типа «Эктахром» отечественными химикатами и получить результаты, уступающие фирменным.

Отличительной особенностью цветных фотоматериалов фирмы «Кодак» является наличие так называемых *з а щ и щ е н н ы х* *ц в е т н ы х* *к о м п о н е н т*. Бензиловый спирт, входящий в состав цветного проявляющего раствора, способствует лучшей диффузии окисленной формы проявляющего вещества к цветной компоненте через оболочку из синтетической смолы.

Схема образования цветного изображения аналогична описанной в § 47. Остальные общие требования к проведению процесса те же, что и для общеизвестных цветных обращаемых фотоматериалов.

Режимы обработки цветных обращаемых фотоматериалов «Эктахром-Х», «Эктахром-HS» тип D и тип В приведены в табл. 12.

Т а б л и ц а 12

Стандартный режим обработки цветных обращаемых фотоматериалов «Эктахром-Х», «Эктахром-HS» тип D, «Эктахром-HS» тип В.
Процесс Е-3

Наименование операции	Время обработки, мин	Температура, °C
Черно-белое проявление	10	$24 \pm 1/4$
Промывка	1	24 ± 1
Дублирование	3	24 ± 1
Промывка	3	24 ± 1
Засветка	$1/2 \div 1$	—
Цветное проявление	15	24 ± 1
Промывка	5	24 ± 1
Осветление	5	24 ± 1
Промывка	$1 \pm 1/2$	24 ± 1
Отбеливание	8	24 ± 1
Промывка	1	24 ± 1
Фиксирование	4	24 ± 1
Промывка	8	24 ± 1
Стабилизация	1	24 ± 1
Сушка	—	< 35

Очень важно соблюдать требуемые температурный и временной режимы обработки, особенно для черно-белого проявления. Кроме того, необходимо постоянство интенсивности перемешивания растворов в черно-белом и цветном проявителях.

В течение первых 20 с рекомендуется непрерывное перемешивание раствора, а затем через каждую минуту в течение 5 с.

От операции перемешивания в большой степени зависит окончательное качество изображения. В начальный период следует не только вращать спираль, но и перемещать ее вверх и вниз, что улучшит турбуляцию раствора, а также исключит прилипание мелких пузырьков воздуха к поверхности эмульсионного слоя.

Все промывки следует проводить в проточной воде при постоянном вращении спирали и перемещении ее вверх и вниз.

Черно-белый проявитель
(рН раствора 9,9÷10,0)

Гексаметафосфат натрия	2 г
Сульфит натрия безводный	40 г
Гидрохинон	6 г
Сода безводная	40 г
Фенидон (или метол 6 г)	0,25 г
Роданистый калий	2,6 г
Бромистый калий	2 г
6-нитробензимидазол нитрат (0,2%-ный раствор) . .	15 мл
Йодистый калий	0,006 г
Вода	до 1 л

Фенидон дает более «теплый» цветовой баланс, чем метол.

При вынимании из бачка спирали с фотопленкой следует учитывать время стекания проявителя. Обычно оно длится около 10 с.

Не исключено дополнительное введение йодистого калия в концентрации 0,005÷0,01 г/л с целью регулирования выхода желтого красителя. При добавлении йодистого калия в черно-белый проявитель увеличится выход желтого красителя при цветном проявлении.

Методы регулирования баланса цвета, изложенные в § 46, применимы также и при обработке фотоматериалов «Эктахром».

Возможно увеличение эффективной светочувствительности фотоматериала примерно вдвое, если увеличить

продолжительность проявления в черно-белом проявителе до 14÷15 мин, а в цветной проявитель добавить 5 мл 10%-ного раствора едкого натра. Разумеется, такое отклонение от нормального режима обработки приводит к некоторому уменьшению максимальной плотности и искажению цветового баланса. В некоторых случаях с этим можно мириться.

Дубящий раствор представляет собой 3%-ный раствор хромовокалиевых квасцов. Вследствие гидролиза соли раствор имеет кислую реакцию с $pH \approx 3,5$. Раствор хромовокалиевых квасцов не только дубит желатину, но и останавливает проявление.

После 3-мин промежуточной промывки фотопленку вынимают из раствора и засвечивают не более 1 мин. Засветка производится 500-Wt перекальной фотолампой с расстояния 30 см, по 15 с с каждой стороны. Можно также засвечивать 100-Wt лампой по 30 с с каждой стороны, также с расстояния 30 см.

После засветки фотопленку сразу же опускают в цветной проявитель для дальнейшей обработки.

**Цветной проявитель с проявляющим
веществом CD-3 фирмы «Кодак»
(pH раствора 11,5)**

Гексаметафосфат натрия	2 г
Бензиловый спирт	5 мл
Сульфит натрия безводный	5 г
Натрий фосфорнокислый трехзамещенный кристаллический	25 г
Едкий натр	5 г
Динатриевая соль этилендиаминтетрауксус- ной кислоты	8 г
Бромистый калий	1 г
CD-3	10 г
Вода	до 1 л

Цветной проявитель с ЦПВ-1

Гексаметафосфат натрия	2 г
Бензиловый спирт	5 мл
Гидроксиламин сульфат	1,2 г
Диэтилпарафенилендиамин сульфат	3 г
Сульфит натрия безводный	2 г
Сода безводная	40 г
Бромистый калий	1 г
Вода	до 1 л

Цветные проявители содержат бензиловый спирт, который плохо растворяется в воде. Его следует интенсивно перемешивать с водой в течение 5 мин до получения од-

народного раствора. Только после этого можно растворять следующие химикаты. Раствор имеет мутный вид. Отдельно приготовленный раствор гидроксиламина с ЦПВ-1 медленно, при постоянном помешивании приливают к остальному раствору.

Обработка фотопленки в предлагаемых цветных проявителях дает более контрастное изображение, нежели обработка в фирменном цветном проявителе. Добавление 1,2—1,5 г 2,6-дигидроксипиридин-4-карбоксила способствует уменьшению общего контраста изображения и приближает качество изображения к получаемому при обработке в фирменных проявителях.

Осветляющий раствор (рН раствора около 4,6)

Метабисульфит калия	20 г
Гидрохинон	1 г
Вода	до 1 л

Промывка после осветляющего раствора длится в течение 1 мин. Рекомендуется не выходить за пределы допуска.

Отбеливающий раствор

Железосинеродистый калий	100 г
Бромистый калий	20 г
Роданистый калий	12 г
Натрий фосфорнокислый двухзамещенный кристаллический	45 г
Натрий фосфорнокислый однозамещенный безводный	12 г
Вода	до 1 л

Фиксирующий раствор (рН раствора около 4,7)

Тиосульфат натрия кристаллический . .	160 г
Метабисульфит калия	10 г
Вода	до 1 л

Стабилизирующий раствор

Параформальдегид	2,5 г
или	
Формальдегид (37%-ный раствор) . . .	6 мл
Вода	до 1 л

Стабилизирующий раствор дубит желатину эмульсионного слоя и тем самым консервирует находящиеся в ней красители.

Доброкачественный цветной диапозитив окантовывают в соответствующую диапозитивную рамочку и проецируют

диапроектором на экран или же рассматривают через специальные устройства, так называемые д и а с к о п ы.

Часто возникают вопросы, связанные с размножением диапозитивов, использованием недоброкачественных диапозитивов и т. д.

Рассмотрим некоторые наиболее часто встречающиеся вопросы, встающие перед фотографом.

1. Можно ли цветной обрабатываемый фотоматериал обрабатывать как цветной негативный?

Принципиально это возможно, но негатив будет слишком контрастным и получить доброкачественный цветной фотоотпечаток с него практически невозможно, так как цветная фотобумага рассчитана для печатания с «мягкого» негатива.

Однако таким способом обработки можно воспользоваться, если требуется сделать контрастнее объект съемки. Заметим только, что естественной цветопередачи не будет, так как красители, получаемые в негативных и обрабатываемых фотоматериалах, различны. Соответственно в окончательном цветном фотоотпечатке будет искаженная цветопередача.

2. Можно ли с цветного диапозитива получить копии цветных диапозитивов?

Да, можно. Для этого следует переснять диапозитив в масштабе 1 : 1 на специальные цветные обрабатываемые фотопленки для печати, например «Орвоколор UD1». Эти низкочувствительные фотоматериалы специально предназначены для размножения диапозитивов. Они сбалансированы для печатания с лампами накаливания. Желаемый баланс цвета может быть откорректирован с помощью корректирующих светофильтров таким же способом, как это делается при печатании с цветного негатива на цветную фотобумагу.

3. Можно ли изготовить цветной фотоотпечаток непосредственно с цветного диапозитива?

Да, можно. Для этого используют специальную цветную обрабатываемую фотобумагу.

Способ печатания аналогичен печатанию с цветного негатива на цветную фотобумагу, с тем лишь различием, что процесс обработки идет с обращением.

4. Можно ли изготовить черно-белый фотоотпечаток с цветного диапозитива?

Да, можно. Для этого сначала изготавливают промежуточный черно-белый негатив, с которого обычным способом

печатают на черно-белую фотобумагу. Целесообразнее всего промежуточный негатив получить на ортохроматической стеклянной фотопластинке или листовой фотопленке форматом 9×12 или 13×18 см с помощью фотоувеличителя. Обработку ведут в медленноработающем негативном проявителе. Промежуточный негатив должен быть плотным, с тем чтобы изображение воспроизводилось прямолинейным участком характеристической кривой. Печата-ние на фотобумагу ведется контактным способом.

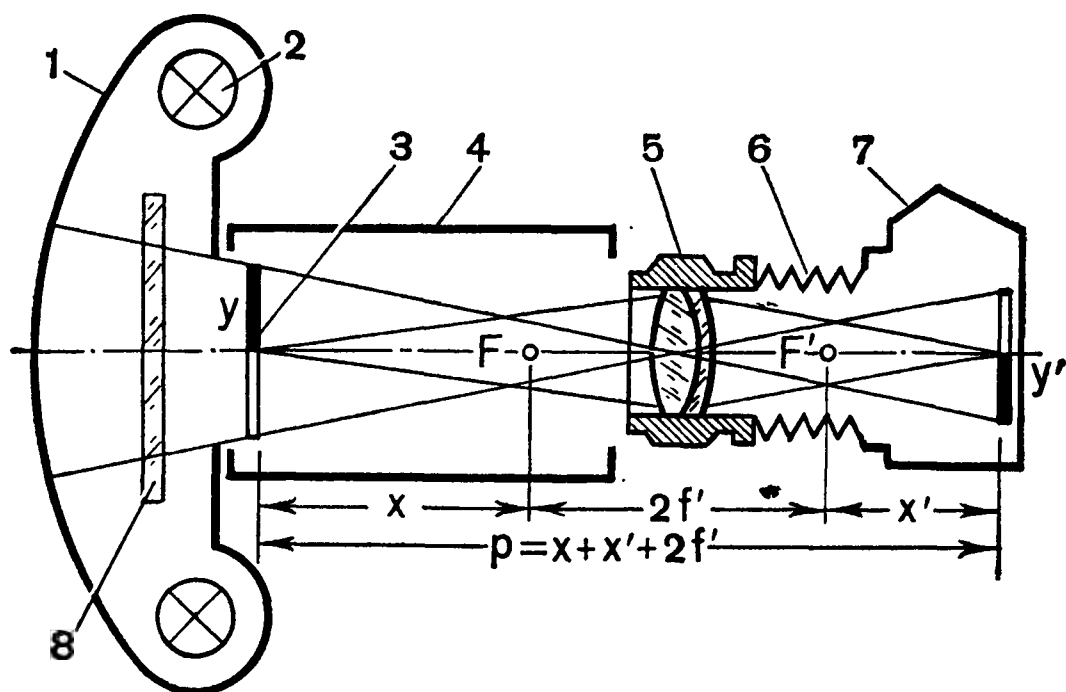


Рис. 27. Принципиальная схема установки оптической печати для изготовления диапозитива или промежуточного негатива: 1 — белый экран; 2 — источник света; 3 — оригинал (диапозитив или негатив); 4 — светозащитная бленда; 5 — объектив; 6 — мех или промежуточные кольца; 7 — фотокамера типа «Зенит»; 8 — корректирующий светофильтр для цветной печати.

5. Можно ли изготовить черно-белый диапозитив непосредственно с цветного диапозитива?

Да, можно. Для этого необходимо произвести контактную или оптическую печать на черно-белый обрабатываемый фотоматериал и обработать фотоматериал способом обращения либо изготовить черно-белый промежуточный негатив, а затем — позитив.

Оптическую печать выполнить легче, чем контактную, особенно если требуется изготовить малоформатный негатив. Кроме того, возможна выкопировка только требуемой части кадра.

На рис. 27 показана принципиальная схема установки оптической печати для изготовления диапозитива или промежуточного негатива в требуемом масштабе. Задача съемки сводится к определению расчетным путем только двух параметров:

1) величины выдвижения объектива, или толщины промежуточных колец, устанавливаемых между объективом и корпусом камеры, — x' ;

2) места положения репродуцируемого оригинала (диапозитива или негатива) относительно фильмового канала камеры, т. е. расстояния между оригиналом и фильмовым каналом P ; y — линейный размер предмета (оригинала); y' — линейный размер изображения; f' — фокусное расстояние объектива; $x = f' \frac{y}{y'}$ — расстояние от предмета до переднего фокуса объектива; $x' = f' \frac{y'}{y}$ — расстояние от заднего фокуса объектива до изображения; P — расстояние от предмета до изображения $P = x + x' + 2f'$.

6. Иногда встречаются случаи, когда получается недоброкачественный цветной диапозитив, например сильно разбалансированный по цвету, очень плотный или же слишком светлый и т. п.

В этих случаях также целесообразно изготовить черно-белый диапозитив. Для этого надо либо переснять диапозитив на черно-белый обрабатываемый фотоматериал, либо сделать промежуточный черно-белый негатив.

7. Что делать, если цветной обрабатываемый фотоматериал ошибочно обработан, как черно-белый негативный фотоматериал?

Изображение в этом случае состоит из металлического серебра. Кроме того, имеются два равномерных слоя: желтый фильтровый и серо-коричневый противоореольный, также состоящие из металлического серебра. На просвет почти ничего не видно. Печатать с такого негатива бесполезно.

Для того чтобы получить позитивные изображения, следует фотоматериал обработать в цветном проявителе и во всех других растворах и с полученного цветного негатива печатать черно-белые позитивы. Для печатания на цветную фотобумагу такой негатив малопригоден. Цветное негативное изображение образуется за счет оставшихся в слое цветных компонент, которые могут вступать в реакцию только с окисленной формой цветного проявляющего вещества.

Обработку проводят следующим образом. Негатив тщательно промывают в проточной воде. После промывки негативное серебряное изображение, а вместе с ним противоореольный и фильтровый серебряные слои подвергаются

отбеливанию, т. е. переводятся в галогенид серебра. Затем следует тщательная промывка и засветка фотопленки с двух сторон, как в процессе обращения. Теперь засвеченное изображение, состоящее из галогенида серебра, проявляют цветным проявителем. В этом процессе опять возникает негативное серебряное изображение, а вместе с ним и цветное негативное изображение по схеме, описанной в § 47. После промывки следует повторное отбеливание с целью перевода всего металлического серебра в галогенид серебра. Далее идет промывка, фиксирование и окончательная промывка.

Для обработки пригодны растворы, приведенные в § 49.

Продолжительность процесса в *мин* при температуре 20—25°C и последовательность операций следующие:

Промывка	10
Отбеливание	5
Промывка	15
Засветка	5
Цветное проявление	6—10
Промывка	15
Отбеливание	5
Промывка	5
Фиксирование	5
Промывка	15
Сушка	—

Во всех стадиях обработки спираль следует вращать. Промывку проводить в проточной воде.

- Адсорбция 86, 155
 Алюминия сульфат 16
 Амидол 17
 Аммиак 17
 Аммоний тиосульфат 17
 — хлористый 17
 Анион 8
 Ас-60 17
 Атом 3
 Атомный вес 3,5
 Ацетат 7
 — натрия 29
 Ацетон 18, 82, 177
- Бензиловый спирт 18, 178, 180
 Бензотриазол 18, 86
 Бисульфат 7
 Бисульфит 7
 Бисульфит натрия 26
 Бихромат калия 22
 Борная кислота 18
 Бромид калия 22
 Бромосеребряная фотобумага 128, 136
 Бромпортрет 138
 Бура 28
 Буферная емкость 69
 Быстроработаящий проявитель 89
 Быстрый фиксаж 122
- Вирирование 155
 Вода 36
 — кристаллизационная 4, 16
 Водоумягчитель 26, 39
 Вуаль 83
 — дихроическая 85, 87, 140
 — плотность 54
 — снятие 148
 — цветная 162
 Выравнивающий проявитель 82, 91
 «Высокий ключ» — High Key 163
 Гамма 55
 Гексаметафосфат натрия 26, 39
- Гидроокись 11
 Гидроксид натрия 25
 Гидроксиламин 18
 Гидролиз 12, 163
 Гидросульфит 27
 Гидрохинон 19, 45, 103
 Гипосульфит 27, 29
 Глицерин 19
 Глицин 20, 45
 Глянцевание 145, 146
 Глянцевые фотобумаги 127, 139
 Грамм-атом 4
 Грамм-молекула 4
- Диапозитив, правильно экспонированный 62
 Дигидроксипиридинкарбоксил 20, 174
 Динатриевая соль этилендиамина-тетрауксусной кислоты 20
 Диссоциация 8, 80
 Дитионит натрия 27
 Дихроическая вуаль 85, 87
 Диэтилпарафенилендиамин 21
 Дубящий фиксаж 121
- Железная соль трилона-Б 21
 Железо хлорное 21
 Жесткость воды 36, 38
- Закрепление 118
 Защищенная цветная компонента 174
 Зернистость 72, 79, 87, 92, 93, 104
- Известковый осадок 40
 Извлечение серебра 125
 Иммерсионная фотопечать 162
 Индикатор 15
 Индукционный период 102
 Интегральный коэффициент отражения 63
 Интервал плотностей 57, 131
 — экспозиций 57, 131

— яркостей 66
Инфекционное проявление 83,
103
Ион 8
Йод 22
Йодная тинктура 22
Йодоконт 138

Калгон 26
Кали едкое 22
Калий бихромат 22
— бромистый 22
— двухромовокислый 22
— железосинеродистый 22
— йодистый 22, 166
— карбонат 23
— марганцевокислый 23
— метабисульфит 23
— пиросульфит 23
— роданистый 23
— углекислый 23
— фосфорнокислый 23
Калькулятор 62, 63
Карбоксиметилцеллюлоза 33,
146
Карбонат 7
Катион 8
Качество негатива 59
Квасцы 13, 23
Кинетика проявления 72
— диффузионная 73
— химическая 73
Кислота 7, 10
— борная 18
— лимонная 24
— серная 32
— соляная 32
— уксусная 33
Кислотность 8
Кислотный остаток 10
Кислый фиксаж 120
КМЦ 33, 146
Кобальт хлористый 24
Кобальтовый усилитель 152
Кодак 28
Контабром 138
Контраст негатива 60
Контрастный проявитель 102
Коэффициент контрастности
55
— отражения 63
— интегральный 63
— пропускания 53
Красная кровяная соль 22

Кривые кинетики проявления
55
Кристаллизационная вода 4, 16
Критерий качества негатива
60, 61
Критическая плотность 133
Критическая экспозиция 133

М-19 26
М-23 20
Магния сульфат 24
Максимальная плотность 54
Матовая фотобумага 127, 139
Меди сульфат 25
Медленноработающий про-
явитель 91
Медный купорос 25
Медь бромная 25
Мелкозернистое проявление 92
Мензурка 48
Метиловый спирт 25
Метилфенидон 35
Метол 25, 44
Молекула 3
Молекулярный вес 3
Мытье посуды 50

Натр едкий 25
Натрий ацетат 29
— бензолсульфиновокислый 26
— бисульфит 26
— гексаметафосфат 26, 39
— двууглекислый 26
— дитионит 27
— метаборат 27
— пирофосфат 26, 39
— роданистый 28
— сульфат 28, 46
— сульфид 28
— сульфит 28, 44, 79, 174
— тетраборат 28
— тетрафосфат 39
— тиосульфат 29
— углекислый 29
— уксуснокислый 29
— фосфорнокислый 29, 30
— хлористый 30
— холевокислый 30
Нашатырный спирт 17
Нашатырь 17
Негатив вялый 61
— контрастный 60
— мягкий 61

— плотный 60
— полутонной 61
— — репродукции 61
— тонкий 60
— штриховой репродукции 61
Нейтрализация 11
Непрозрачность 53
Нитробензимидазол 30, 86
Новобром 138
Нормальная экспозиция 63
Нормальный проявитель 90

Обработка фотобумаг 127
Обращение 109, 167
— черно-белых пленок 109
— цветных пленок 168
Общая плотность 60
Окисел 7
Окисление серебра 108
Окончательная промывка 140, 142
Определение экспозиции 62
— — по освещенности 64
— — по яркости 63
— — при печати 130
Оптическая плотность 53
Орвохром 175, 176, 177
Осадок известковый 40
Ослабление 147
Основание 7, 10, 11
Останавливающий раствор 140
Отбеливание 109
Отражения коэффициент 63
Очистка воды 38

Парааминофенол 30, 96
Парафенилендиамин 31, 80
Параформальдегид 31
Период индукции 102
Перманганат калия 23
Пирогаллол 31
Пиросульфит калия 23
Плотность вуали 54
— оптическая 53
— подложки 139
Порог почернения 54
Поташ 23, 32
Приготовление растворов 13, 43
Произведение растворимости 84
Промывка окончательная 140, 142

— промежуточная 139
Пропускания коэффициент 53
Простой фиксаж 119
Проявитель быстроработающий 89
— выравнивающий 82, 91
— медленно работающий 91
— нормальный 90
— разбавление 100
— резкостный 98
— Родинал 30, 96
— фиксирующий 104, 108
— Чибисова 91
Проявление физическое 71
— химическое 70
Проявляющий раствор 76
— — сохраняемость 79

Разбавление проявителя 100
Разрушитель тиосульфата 142
Растворение химикатов 43
Реакция химическая 3
Роданиды 23, 110, 173
Родинал 30, 96
Ртуть хлорная 32

Светочувствительность 56
CD-3—32
Сенситограмма 53
Сенситометрия 52
Серебро азотнокислородное 32
Серная кислота 32
Силикагель 67
Скорость проявления 88
— фиксирования 123
Смачиватели 33
Снятие вуали 148
Сода 29
Содовый раствор 143
Солевой эффект 106
Соль 7, 10
Соляная кислота 32
Соляризация 54
Сопrotивляемость бромиду 84
Степень проявленности 56
Структура поверхности 138
Ступень 59
Сульфат 7
Сульфид 7
Сульфит 7
Супераддитивность 34, 83

Сушка фотоматериалов 144
— фотоотпечатков 145
T-32 35
Тинктура йодная 22
Тиобарбитуровая кислота 87,
107
Тиокарбамид 33
Тиомочевина 33
Тиосульфат 7
— натрия 29
Тонирование 155
Точность взвешивания 49
Тринатрий фосфат 30
TSS 21

Углерод четыреххлористый 33
Уксусная кислота 33
Унибром 136
Универсальный проявитель 98
Усиление 147, 151
— комбинированное 154

Фенидон 34, 45
Фенидон-В 35, 45
Физическое проявление 71
Фиксаж быстрый 122
— дубящий 121
— кислый 120
— простой 119
Фиксирование 118
Фиксирующий проявитель 104,
108
Фильтрация растворов 48, 50
Формалин 35
Формальдегид 35, 82
Формула химическая 3
Фотографическая эмульсия
52
Фотобром 136
Фотоконт 137
Фотоотпечаток 127

Характеристическая кривая
52
Химическое проявление 70
Хлоросеребряные фотобумаги
128, 136
Хранение фотоматериалов 66
Хромовая смесь 51
Хромовый усилитель 152

Цветная вуаль 169
Цветная компонента 166, 178
Цветовой тон 172

Чернение 112, 115
Число светочувствительности
57

Шлам 49

Щелочь в проявителе 80

Экспозиция 53
Экспозиция критическая 133
— нормальная 63
— определение 63, 64, 130
Экспонирование 62
Экспонометр 62
Эктахром 177
Этилендиаминтетрауксусная
кислота 35
Этилоксиэтилпарафенилендиа-
мин 35
Этиловый спирт 35
Эффект влияния смежных мест
74
Эффект Стерри 160

Яркостей интервал 66
Яркость 62

1. Б л ю м б е р г И., Технология обработки фотокиноматериалов, «Искусство», 1967.
2. Г о р о н о в с к и й И., Н а з а р е н к о Ю., Н е к р я ч Е., Краткий справочник по химии, АН УССР, 1962.
3. Г о р о х о в с к и й Ю., Б а р а н о в а В., Свойства черно-белых фотографических пленок, «Наука», 1970.
4. Г о р о х о в с к и й Ю., Л е в е н б е р г Т., Общая сенситометрия, «Искусство», 1963.
5. Д ж е й м с Т., Х и г г и н с Д ж., Основы теории фотографического процесса, Изд-во «Иностранная литература», 1954.
6. К е р о в В., Качественный химический анализ полумикрометодом без применения сероводорода, ЛИКИ. Ленинград, 1972.
7. К и р и л л о в Н., Проблемы фотографии, «Искусство», 1965.
8. Л я л и к о в К., Теория фотографических процессов, «Искусство», 1960.
9. М и з К., Теория фотографического процесса, ГТТИ, 1949.
10. М и з К., Д ж е й м с Т., Теория фотографического процесса, «Химия», 1973.
11. М и к у л и н В., Фотографический рецептурный справочник, «Искусство», 1968.
12. Н е б л и т К., Фотография, ее материалы и процессы, «Искусство», 1958.
13. Труды Госниихимфотопроект, Ленфилиал, выпуск 5, М., 1971.
14. Ш о р М., Светочувствительные бумаги и их применение, «Искусство», 1968.
15. B a i n e s H., B o m b a c k E., The Science of Photography, Fountain Press, London, 1967.
16. F r i e s e r H., H a a s e G., K l e i n, Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1968.
17. G r a e b G., Foto-Laborhandbuch für Schwarzweiß und Farbe, Verlag, W. Knapp, Düsseldorf, 1970.
18. K r i v à n e k, Dünnschichtfilme, Fotokinoverlag, Halle, 1958.
19. L ü h r F., N ü r n b e r g, S c h r ä d e r, Agfacolor Material und Verarbeitung, Fotokinoverlag, Halle, 1958.
20. M a n s f e l d S., Vom Wasser, Kalk und Kalkschutz, «Bild und Ton», 12/1958, 1/1959.
21. M u t t e r E., Die Technik der Negativ- und Positivverfahren, Springer Verlag, Wien, 1955.
22. S c h i e l M., Chemie für Fotografen, Verlag W. Knapp, Halle, 1957.
23. T e i c h e r G., Handbuch der Fototechnik, Fotokinoverlag, Halle, 1963.
24. The British Journal of Photography Annual, London, 1973.

Г л а в а I. Краткие сведения по химии

§ 1. Основные понятия атомно-молекулярной теории	3
§ 2. Диссоциация солей, кислот и оснований. Кислотность их растворов	8
§ 3. Кислоты, основания, соли и гидролиз солей	10
§ 4. Определение величины рН раствора	15
§ 5. Химикаты для фотографических растворов	15
§ 6. Вода, ее свойства и растворы	36
§ 7. Известковые осадки и их удаление	40
§ 8. Обращение с химикатами и растворами	41
§ 9. Приготовление и фильтрация растворов	43
§ 10. Мытье посуды и ее хранение	50

Г л а в а II. Фотоматериалы и их свойства

§ 11. Фотографический материал	52
§ 12. Элементарные понятия о сенситометрии	53
§ 13. Светочувствительность	56
§ 14. Оценка фотографического изображения по экспозиции.	59
§ 15. Экспонирование светочувствительных фотоматериалов.	62
§ 16. Хранение фотоматериалов	66

Г л а в а III. Химико-фотографические свойства обрабатывающих растворов

§ 17. Многообразие способов обработки светочувствительных фотоматериалов	68
§ 18. Кислотно-основная буферность растворов	69
§ 19. Химическое и физическое проявление	70
§ 20. Кинетика проявления	72
§ 21. Проявляющий раствор	76
§ 22. Особые добавки в проявителях и их роль	86
§ 23. Классификация проявителей	88
§ 24. Быстроработающие проявители	89
§ 25. Нормальные проявители	90
§ 26. Медленноработающие проявители	91
§ 27. Рациональная рецептура проявителей	93
§ 28. Разбавление проявителя	100
§ 29. Специальные проявители	102
§ 30. Проявляюще-фиксирующий раствор (фиксирующий проявитель)	104
§ 31. Окисление металлического серебра	108
§ 32. Обработка черно-белых фотоматериалов обращением	109
§ 33. Фиксирование, или закрепление, проявленного изображения	118
§ 34. Скорость, продолжительность фиксирования и истощение фиксирующего раствора	123
§ 35. Химия извлечения серебра из фиксирующих растворов.	125

Глава IV. Особенности обработки фотобумаг и вспомогательные операции

§ 36. Химико-фотографическая обработка фотобумаг	127
§ 37. Определение экспозиции при печатании и подбор фотобумаги к негативу	130
§ 38. Типы фотобумаг	136
§ 39. Промежуточные промывки и останавливающие растворы	139
§ 40. Окончательная промывка фотоматериалов	140
§ 41. Сушка фотоматериалов	144
§ 42. Процессы ослабления и усиления	147
§ 43. Тонирование фотографического изображения	155
§ 44. Особые способы фотопечати с недоброкачественных негативов	158
§ 45. Способ фотопечати в светлой тональности	163

Глава V. Химические процессы в цветной фотографии

§ 46. Общие сведения	166
§ 47. Принципиальная схема получения цветного изображения	168
§ 48. Технология обработки и методы управления балансом цвета	171
§ 49. Обработка цветных фотоматериалов	175
Предметный указатель	186
Литература	190

Геннадий Исмаилович Терегулов

ХИМИЯ ДЛЯ ФОТОГРАФА

Редактор Н. Н. Жердецкая. Художник А. П. Купцов. Художественный редактор Э. Э. Ринчино. Технический редактор Н. В. Муковозова. Корректоры Т. М. Медведовская и Г. И. Сопова. Сдано в набор 24/II 1976 г. Подписано к печати 20/VIII 1976 г. А 10549. Формат бумаги $84 \times 108^{1/32}$. Бумага типографская № 2. Усл. п. л. 10,08. Уч.-изд. л. 10,754. Издат. № 16656. Тираж 50 000 экз. Зак. № 8. Цена 38 коп. Издательство «Искусство», 103051 Москва, Цветной бульвар, 25. Ордена Трудового Красного Знамени Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, М-54, Валовая, 28.